

遷移金属錯体配位子および遷移金属錯体を含むオレフィン重合用触媒

5 技術分野

本発明は遷移金属錯体、配位子、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法に関する。

背景技術

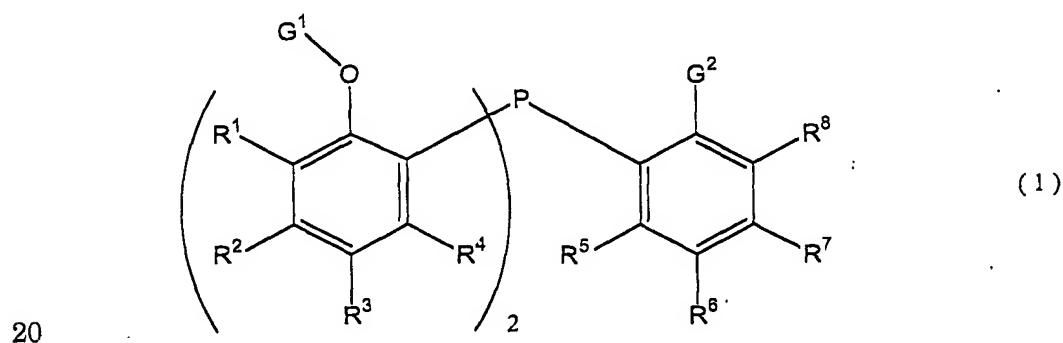
- 10 従来、2個の水酸基とホスフィンを有する有機化合物と遷移金属との反応物（例えば、2, 2' - (フェニルホスフィド) ビス (6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) (テトラヒドロフラン) チタニウムジクロライドなど) をオレフィン重合体の製造方法に用いること（例えば、特開平10-218922号公報）が報告されている。

15 発明の開示

本願発明の配位子を有する遷移金属錯体は、オレフィン用重合触媒の成分として有用であり、当該触媒は良好な重合活性を有し、高分子量のオレフィン重合体の製造に用いることができる。

本発明は、

1. 式(1)のホスフィン化合物。



(式中、R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷およびR⁸は、同一または相異なり、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、

- 置換もしくは無置換の炭素原子数1~10のアルキル基、
 25 置換もしくは無置換の炭素原子数7~20のアラルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素原子数6~20のアリール基、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基または
 置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表し、あるいは
 R¹²とR¹³、およびR¹⁹とR²⁰は、それぞれ独立に、互いに結合して環構造を表し、

5 R¹⁰、R¹¹、R¹⁵、R¹⁶、R²¹およびR²²は、それぞれ独立に、水素原子、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基または

置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表し、

R¹⁷およびR¹⁸は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、

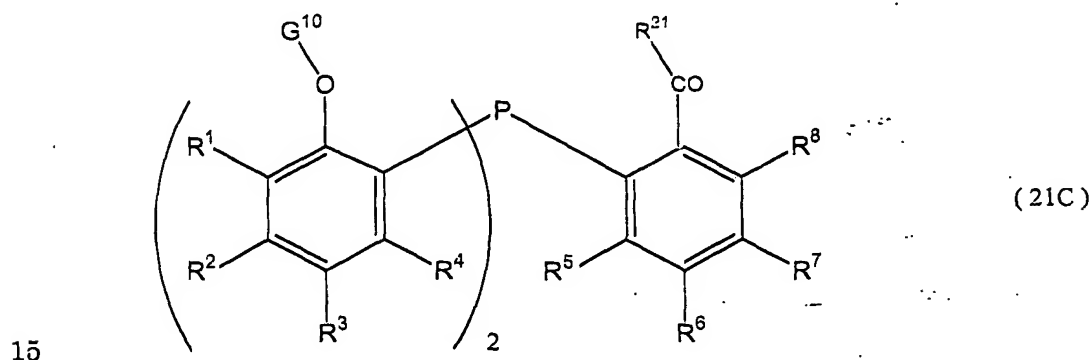
10 置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基または

置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表し、

mは0または1の整数を表す。)

2. 式(21C) :



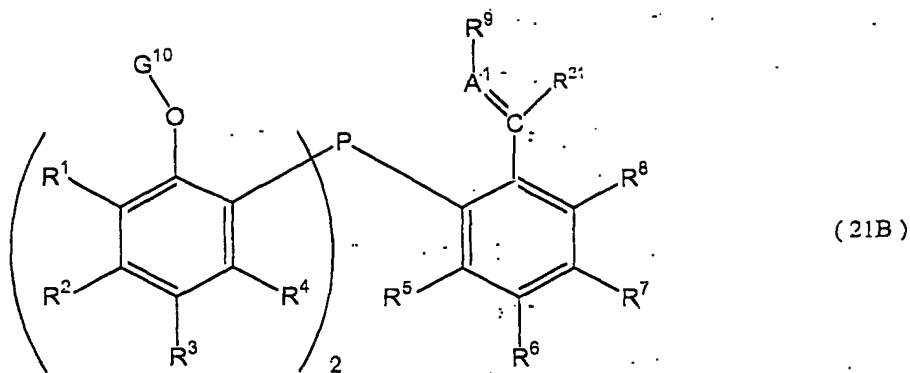
(式中、G¹⁰は、水素原子、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2アルキル基から選ばれる水酸基の保護基を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR²¹は、前記のとおり。) のホスフィンカルボニル化合物と、式(21F) :

20



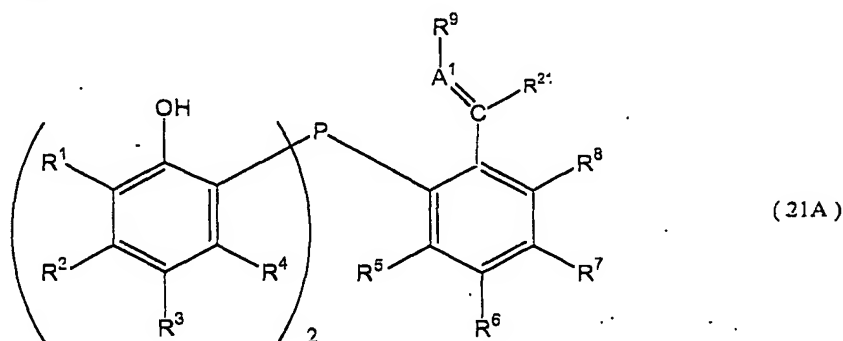
(21F)

(式中、R⁹は、前記のとおり。) の有機化合物とを反応させることを特徴とする式(21B) :



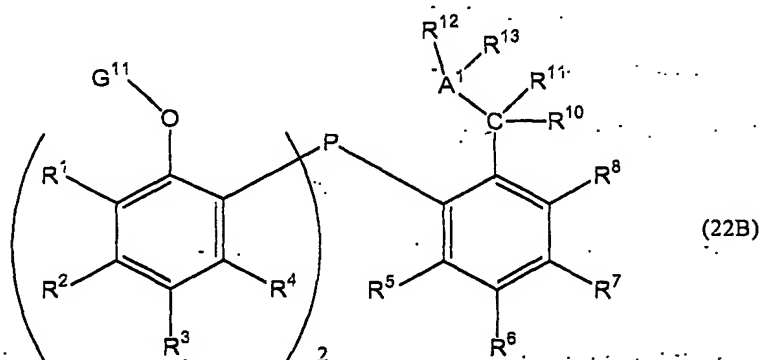
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{21} および G^{10} は前記のとおりであり、 A^1 は窒素原子を表す。) のホスフィン化合物の製造方法。

3. G^{10} が、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2アルキル基から選ばれる水酸基の保護基である前記式(21B)のホスフィン化合物に酸を反応させることを特徴とする式(21A)：



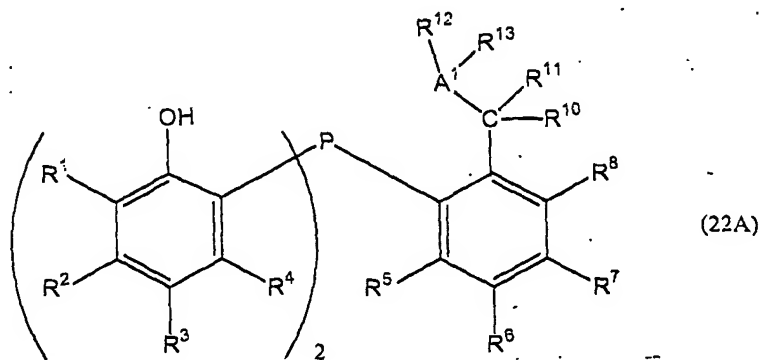
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 および R^9 は前記のとおりであり、 A^1 は窒素原子を表す。) のホスフィン化合物の製造方法。

4. 式(22B)：



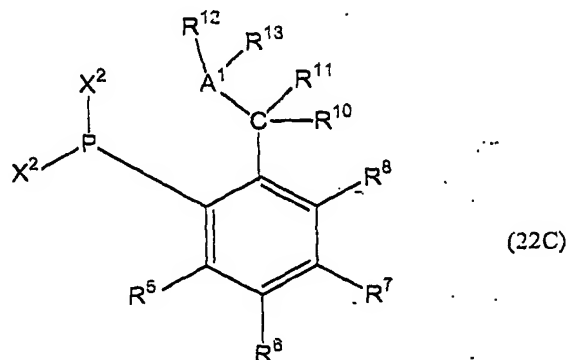
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , および A^1 は前記のとおりであり、 G^{11} が、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するア

ルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2アルキル基から選ばれる水酸基の保護基を表す。) のホスフィン化合物を酸と反応させることを特徴とする式(2.2A) :

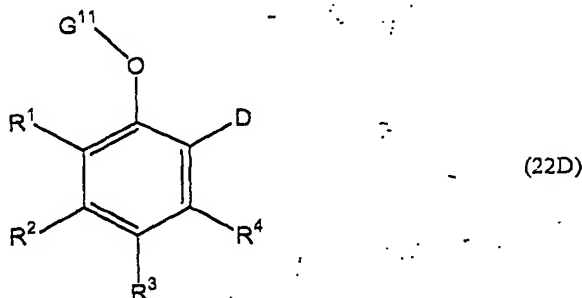


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および A^1 は前記のとおり。) のホスフィン化合物の製造方法。

5. 式(2.2C) :



(式中、 A 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および A^1 は、前記のとおりであり、 X^2 は、ハロゲン原子を表す。) のホスフィンジハライドと式(2.2D) :

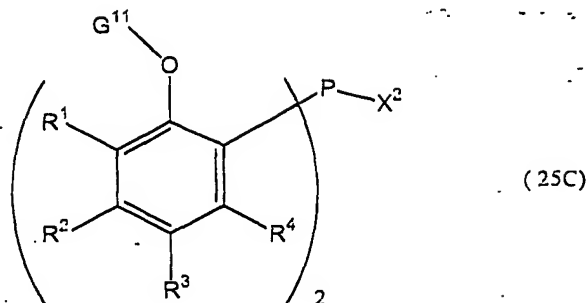


10.

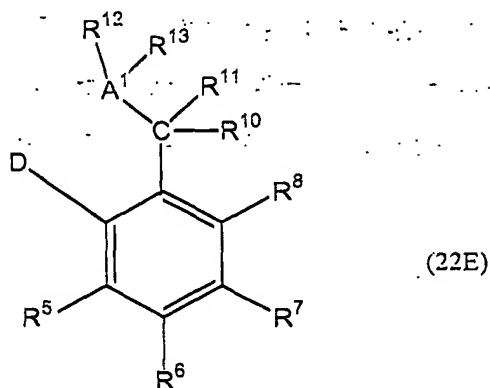
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および G^{11} は、前記のとおりであり、

D は、アルカリ金属もしくは $J-X^3$ 、(ここで、 J はアルカリ土類金属を表し、 X^3 はハロゲン原子を表す。)) の金属アリール化合物を反応させることを特徴とする前記式(2.2B) のホスフィン化合物の製造方法。

6. 式 (25C) :

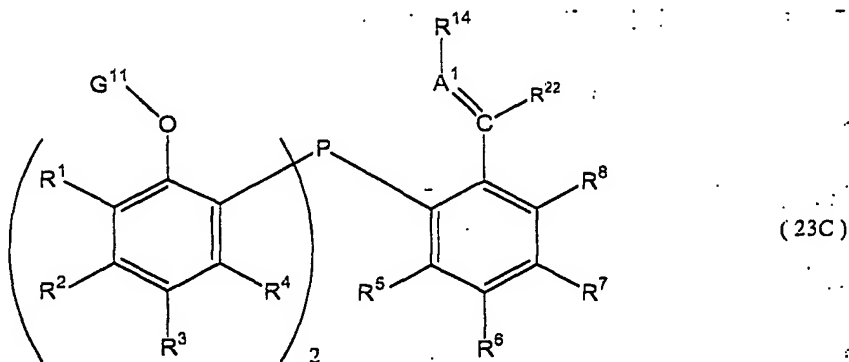


(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 および G^{11} は、前記のとおりであり、 X^2 はハロゲン原子を表す。) のホスフィンハライド化合物式 (22E) :

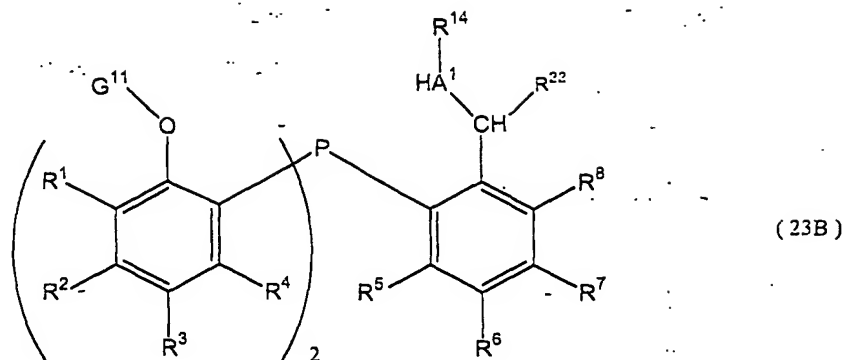


(式中、 A , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , A^1 および D は前記のとおり。) の金属アリーール化合物とを反応させることを特徴とする前記式 (22B) のホスフィン化合物の製造方法。

7. 式 (23C) :

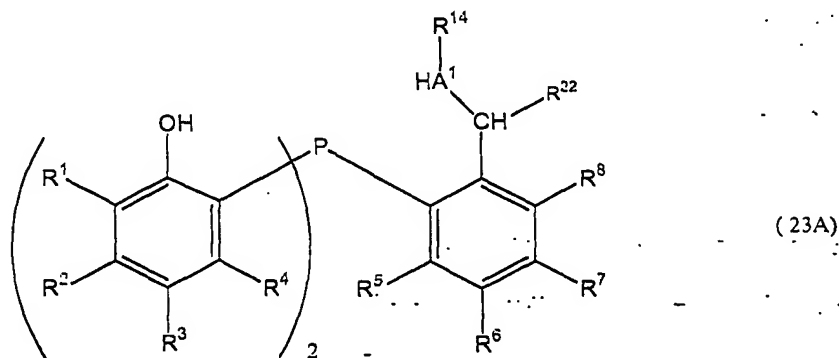


(式中、 A^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{14} , G^{11} および R^{22} は前記のとおり。) のホスフィン化合物を金属水素化物を反応させることを特徴とする式 (23B) :



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{14} , A^1 , G^{11} および R^{22} は、前記のとおり。) のホスフィン化合物の製造方法。

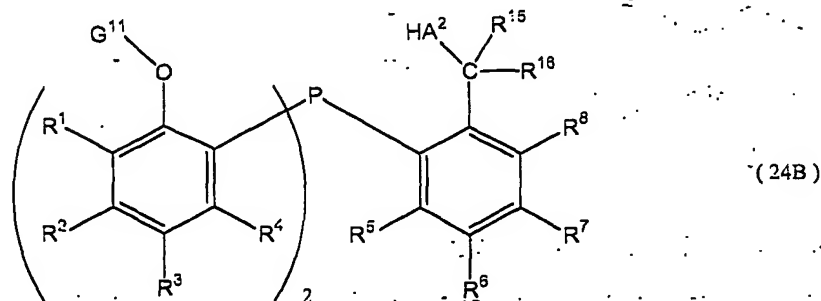
5 8. 式(23B)のホスフィン化合物を酸と反応させることを特徴とする式(23A)：



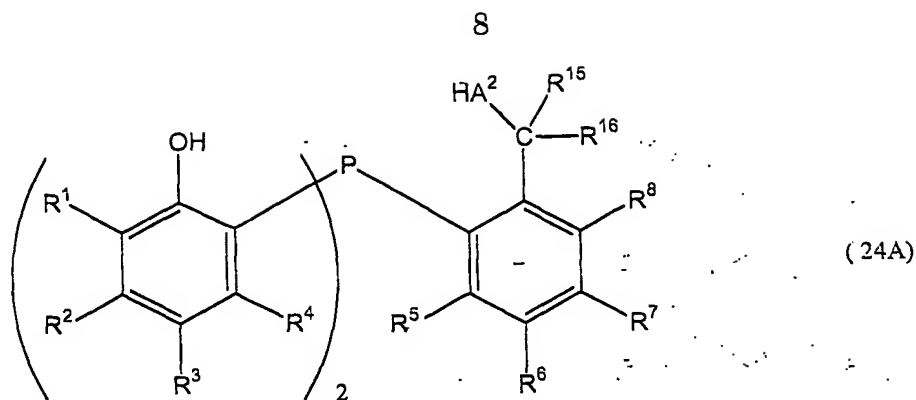
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{14} , A^1 および R^{22} は、前記のとおり。)

10 ホスフィン化合物の製造方法。

9. 式(24B)：

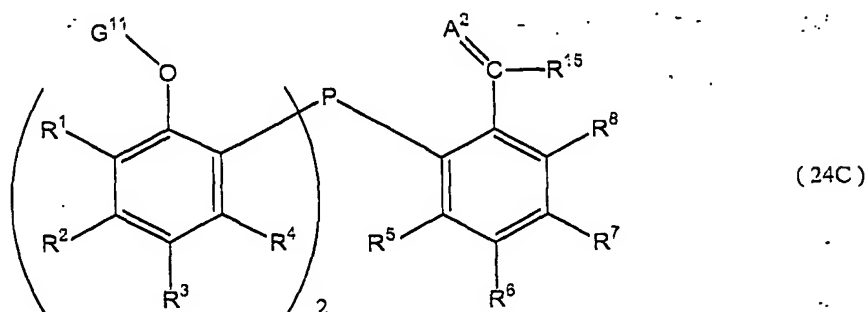


(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{15} , R^{16} , A^2 および G^{11} は、前記のとおり。) のホスフィン化合物を酸と反応させることを特徴とする式(24A)：



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{15} , R^{16} および A^2 は、前記のとおり) のホスフィン化合物の製造方法。

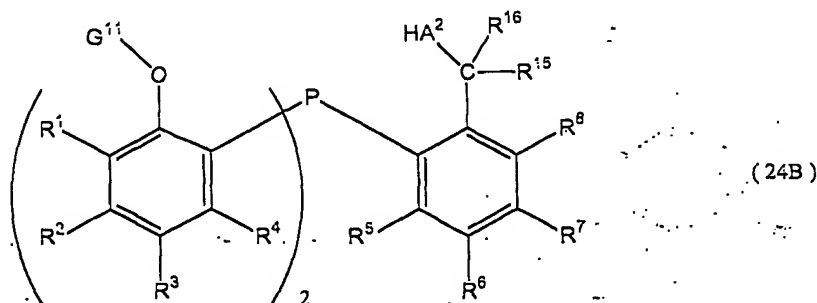
10. 式 (24C) :



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{15} , A^2 および G^{11} は、前記のとおり。) のホスフィン化合物を金属水素化物または式 (24D) :

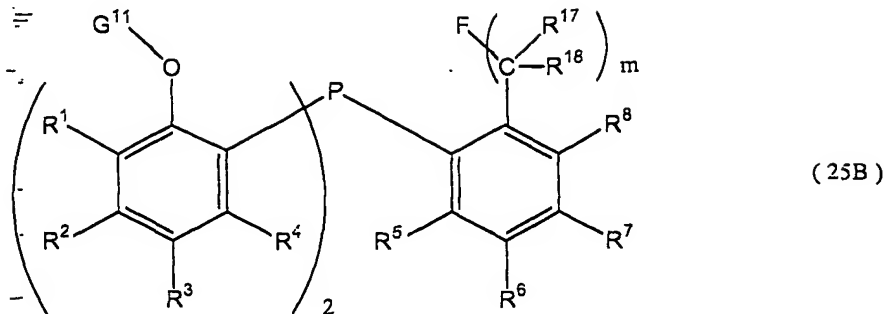
10 $R^{16}-Y$ (24D)

(式中、 R^{16} および Y は、アルカリ金属もしくは $J-X^3$ (ここで、 J はアルカリ土類金属を表し、 X^3 はハロゲン原子を表す。) を表す。) の金属アリール化合物を反応させることを特徴とする式 (24B) :



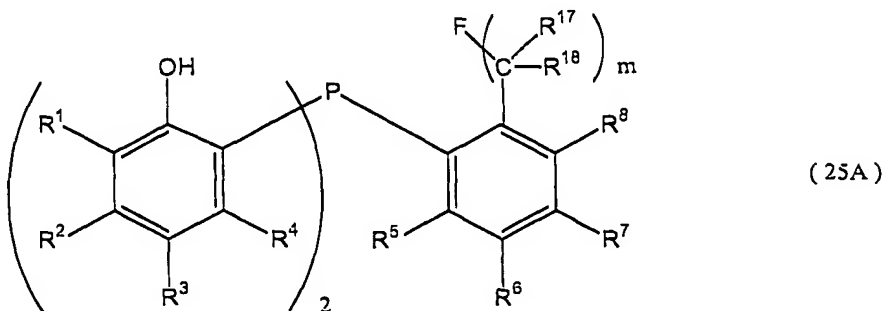
15 (式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{15} , R^{16} , A^2 および G^{11} は前記のとおり) のホスフィン化合物の製造方法。

11. 式 (25B) :



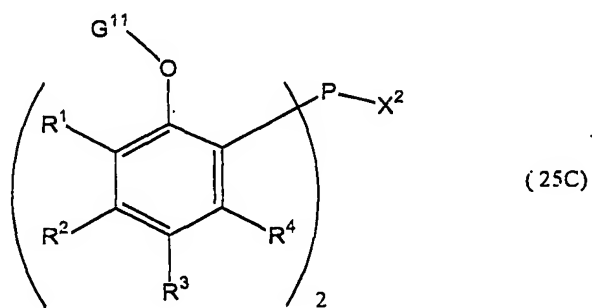
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{17} , R^{18} , G^{11} および m は、前記のとおり。)

5 のホスフィン化合物を酸と反応させることを特徴とする式 (25A) :



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{17} , R^{18} および m は、前記のとおり。) の
ホスフィン化合物の製造方法。

12. 式 (25C) :

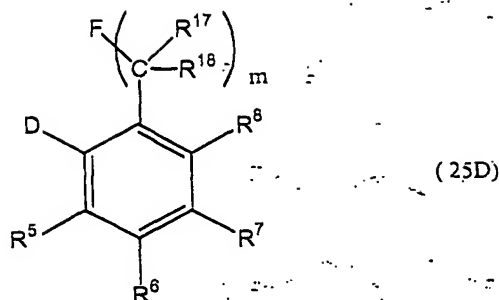


10

(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 および G^{11} は、前記のとおりであり、 X^2 はハロゲン原子を表す。)

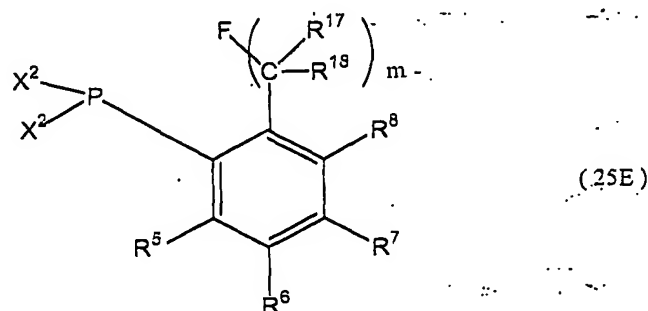
のホスフィンハライド化合物を式 (25D) :

10



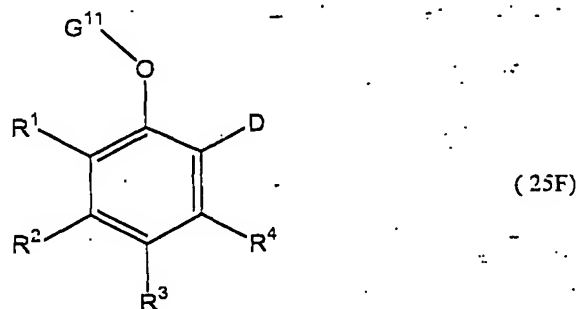
(式中、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{15} , R^{16} , D および m は、前記のとおり。) の金属アリール化合物を反応させることを特徴とする前記式 (25B) のホスフィン化合物の製造方法。

13. 式 (25E) :



5

(式中、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{15} , R^{16} および m は、前記のとおりであり、 X^2 はハロゲン原子を表す。) のハロホスフィン化合物を式 (25F) :

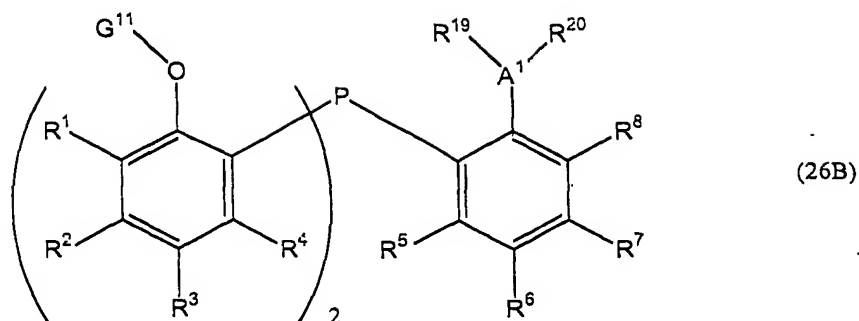


(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , G^{11} および D は、前記のとおり。) の金属アリール化合物を反応させることを特徴とする前記式 (25B) のホスフィン化合物の製造方法。

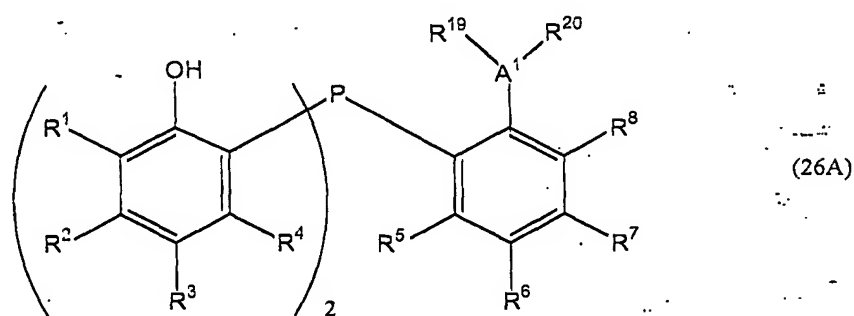
10

14. 式 (26B) :

11

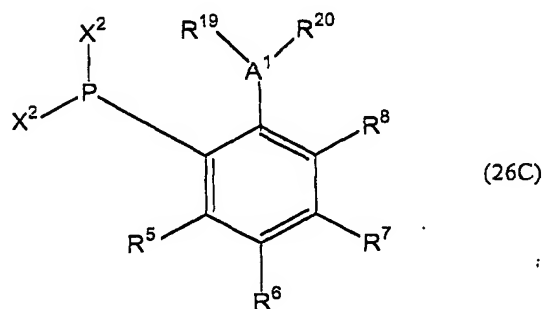


(式中、 A^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{19} 、 R^{20} および G^{11} は、前記のとおり。) のホスフィン化合物を酸と反応させることを特徴とする式 (26A) :

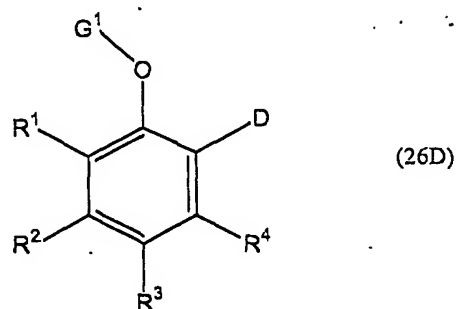


5 (式中、 A^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{19} 、 R^{20} および A^1 は、前記のとおり。) のホスフィン化合物の製造方法。

15. 式 (26C) :

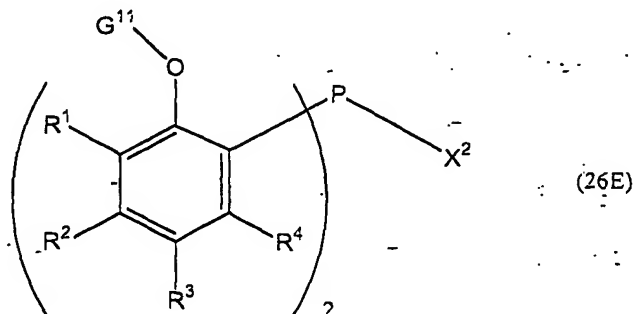


(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{19} 、 R^{20} および A^1 は、前記のとおりであり、 X^2 は、ハロゲン
10 原子を表す。) のハロホスフィン化合物を式 (26D) :

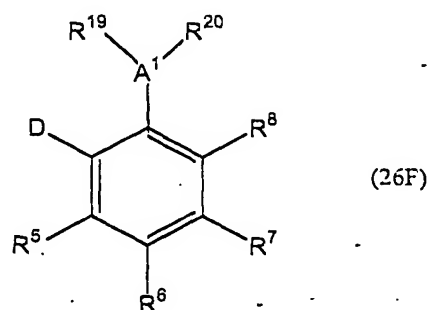


(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Dおよび G^1 (好ましくは G^{11}) は、前記のとおり) の金属アリール化合物を反応させることを特徴とする前記式 (26B) のホスフィン化合物の製造方法。

16. 式 (26E) :

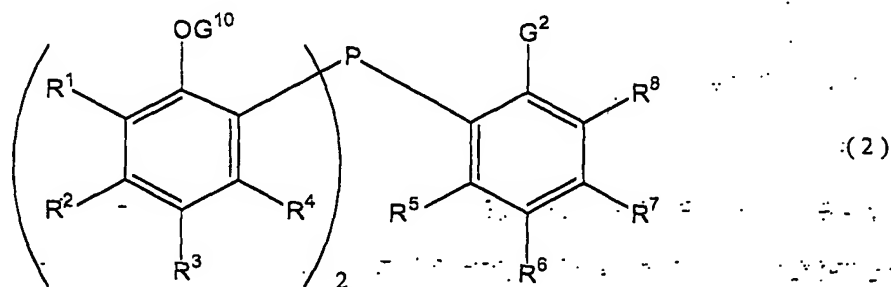


5 (式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 および G^{11} は、前記のとおりであり、 X^2 はハロゲン原子を表す。) のアリールハロゲン化リジ化合物を式 (26F) :



(式中、 A^1 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{19} , R^{20} およびDは前記のとおり。) の金属アリール化合物と反応させることを特徴とする前記の式 (26B) のホスフィン化合物の製造方法。

10 17. 式 (2) :



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 は前記のとおりで G^{10} は水素原子またはフェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2 アルキル基から選ばれる水酸基の保護基を表す。) のホスフィン化合物を式 (4) :



(式中、Mは元素の周期律表の第4族の元素を表し、

X¹は、水素原子、ハロゲン原子、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

5 置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基、

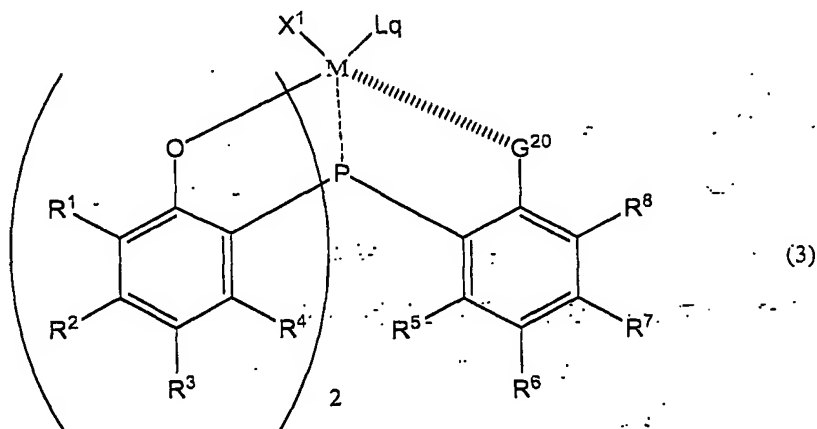
置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリールオキシ基または

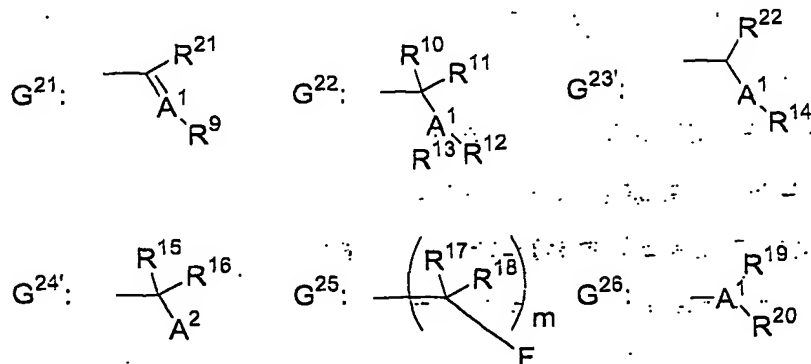
10 炭素原子数2～20の炭化水素で2置換されたアミノ基を示し、

Lは、金属Mの結合もしくは配位を均衡するX¹と同様の原子もしくは基を表す対イオンまたは中性配位子を表し、L¹は中性配位子を表し、pは0から2の整数を表す。)の遷移金属化合物と反応させることを特徴とする式(3)。



15 (式中、M、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、X¹およびLは、前記のとおりであり、qは0または1の整数を表し、

G²⁰は、下記のG²¹からG²⁶のいずれかを表す。



ここで、 A^1 は元素の周期律表の第15族の元素を表し、ただし G^{23} の A^1 は元素の周期律表の第15族の元素のアニオンを表し、 A^2 は、元素の周期律表の第16族の元素のアニオンを表し、ただし、 G^{21} において A^1 は窒素原子を表し、

R^9 および R^{14} は、それぞれ、

5 置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表すが、または

$R^{90}-N-R^{91}$ （ここで、 R^{90} および R^{91} は、同一または相異なり、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

10 置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表すか、あるいは互いに結合して環構造を表す。)で表される基を表し、

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{19} および R^{20} は、それぞれ独立に、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

15 置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基または

置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表し、あるいは

R^{12} と R^{13} 、および R^{19} と R^{20} は、それぞれ独立に、互いに結合して環構造を表し、

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、水素原子、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

20 置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基または

置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表し、

R^{17} および R^{18} は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基または

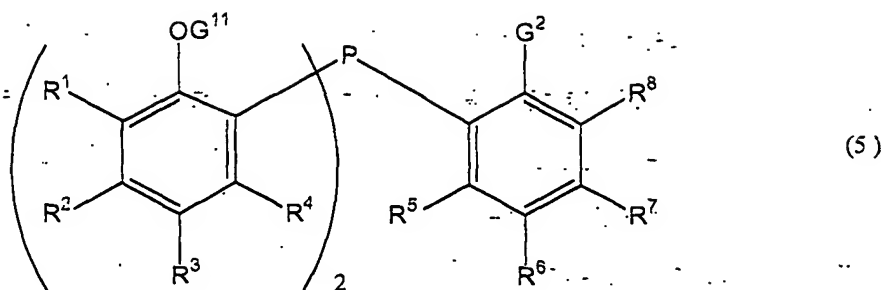
25 置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表し、

m は0または1の整数を表し、

M と G^{20} とをつなぐ線は、 M が G^{20} を構成する元素の周期律表の第15族または第16族の元素またはフッ素原子に配位もしくは結合していることを表す。)の遷移金属錯体の製造方法。

18. 式(5)：

15



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , G^{11} および G^2 は前記のとおり。) で表されるホスフィン化合物と式前項記載の式 (4) の遷移金属化合物と反応させることを特徴とする前記の式 (3) の遷移金属錯体の製造方法。

19. 前記式 (3) の遷移金属錯体。

20. 前記式 (3) の遷移金属錯体と下記化合物 (A)、さらに任意に化合物 (B) を組み合わせてなるオレフィン重合用触媒。

化合物 (A): 下記化合物 (A1) ~ (A3) のいずれか、あるいはそれらの2種以上の混合物

(A1): 式 $(E1)_a A1 (Z)_{(3-a)}$ で示される有機アルミニウム化合物、

(A2): 式 $\{-A1 (E2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン、

(A3): 式 $(E3) \{-A1 (E3) -O-\}_c$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(式中、 $E1 \sim E3$ は同一または相異なり、炭素原子数1~8の炭化水素基であり、 Z は同一

または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表し、 a は1、2または3を、 b は2以上の整数を、 c は1以上の整数を表す。)

化合物 (B): 下記化合物 (B1) ~ (B3) のいずれか、あるいはそれらの2種以上の混合物

(B1): 式 $BQ^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物、

(B2): 式 $Z^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物、

(B3): 式 $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(式中、 B は3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は同一または相異なり、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1~20の炭化水素で置換されたシリル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基または炭素原子数1~20の炭化水素で2置換されたアミノ基を示す。)、および

21. 前記のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法、を提供する。

発明を実施するための最良の形態

式(1)のホスフィン化合物の置換基について以下説明する。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{17} または R^{18} で表されるハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 および R^8 のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましく、 R^{17} および R^{18} のハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} または R^{24} で表される無置換の C1-10 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等が例示され、さらに、置換された C1-10 のアルキル基としては、これらの C1-10 のアルキル基がハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基もしくは炭化水素で置換されたシリル基で、

置換された C1-10 のアルキル基が例示され、その具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、トリクロロメチル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、トリメチルシリルメチル基などが例示される。

置換されていてもよい炭素原子数 1~10 のアルキル基のうち、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基等が好ましく、メチル基、*tert*-ブチル基等がさらに好ましい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} または R^{24} で表される無置換の C7-20 のアララルキル基としては、ベンジル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、ジフェニルメチル基等が例示され、置換された C7-20 のアララルキル基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基もしくは炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、置換もしくは無置換の炭素原子数 7~20 のアララルキル基の具体例としては、例えば、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、

チル基、(2, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、(フルオロフェニル)メチル基、(ジフルオロフェニル)メチル基、(ペンタフルオロフェニル)メチル基、(クロロフェニル)メチル基、(メトキシフェニル)メチル基、(フェノキシフェニル)メチル基、(ジメチルアミノフェニル)メチル基、(トリメチルシリルフェニル)メチル基などが例示される。置換もしくは無置換の炭素原子数7〜20のアラルキル基は、ベンジル基が好ましい。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R⁹⁰またはR⁹¹で表される無置換のC6〜20のアリール基としては、フェニル基、ナブチル基、アントラセニル基等が挙げられ、置換されたC6〜20のアリール基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基もしくは炭化水素で置換されたシリル基等で置換されたものが例示され、その具体例としては、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-テトラデシルフェニル基、2-フルオ

ロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、4-トリメチルシリルフェニル基などが例示される。置換もしくは無置換の

C6-20のアリール基の好ましいものとしては、フェニル基が挙げられる。

R¹²とR¹³とが互いに結合して形成する環構造としては、C4-6の環状アルキレン基（例えば、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などが例示される。R¹⁹とR²⁰とが互いに結合して形成する環構造あるいはR⁹⁰とR⁹¹とが形成する環構造としても同様のものが例示される。さらに、R⁹⁰とR⁹¹とが形成する環構造としては、1-ピロリル基等が例示される。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷またはR⁸で表される無置換のC1-20の炭化水素で置換されたシリル基の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、シクロ-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基などの炭素原子数1-10のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基などのC6-20のアリール基等が挙げられる。かかるC1-20の炭化水素で置換されたシリル基としては、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-n-ブチルシリル基、トリsec-ブチルシリル基、トリtert-ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリ-n-ペンチルシリル基、トリ-n-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの3置換シリル基等が挙げられ、置換もしくは無置換のC1-20の炭化水素で置換されたシリル基の好ましいものとしてはトリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。置換されたC1-20の炭化水素で置換されたシリル基としては、これらの炭化水素で置換されたシリル基はいずれもがその炭化水素基がハロゲン原子、例えば、フッ素原子で置換されたものも例示される。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷またはR⁸で表される無置換のC1-10のアルコキシシリル基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオ-

ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基が例示される。置換されたC1-10のアルコキシ基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基、炭化水素で置換されたシリル基で置換されたC1-10のアルコキシ基が例示される。

5 置換されたアルコキシ基の具体例としては、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、フルオロエトキシ基、ジフルオロエトキシ基、トリフルオロエトキシ基、テトラフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロプロポキシ基、パーフルオロブチルオキシ基、パーフルオロペンチルオキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基、パーフルオロデシルオキシ基、トリクロロメチルオキシ基、メトキシメトキシ基、フェノキシメトキシ基、ジメチルアミノメトキシ基、トリメチルシリルメトキシ基などが例示される。置換もしくは無置換のC1-10のアルコキシ基の好ましいものとしては、メトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

10 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 または R^8 で表される無置換のC7-20のアラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基、ジフェニルメトキシ基が例示され、置換されたC7-20のアラルキルオキシ基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基、炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2,3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(*n*-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(*n*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*sec*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*tert*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*n*-ペンチルフェニル)メトキシ基、(ネオペンチルフェニル)メトキシ基、(*n*-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(*n*-オクチルフェニル)メトキシ基、(*n*-デシルフェニル)メトキシ基、(10-デシルフェニル)メトキシ基、

(フルオロフェニル)メチル基、(ジフルオロフェニル)メチル基、(ペンタフルオロフェニル)メチル基、

メチル基、(クロロフェニル)メチル基、(メトキシフェニル)メチル基、(フェノキシフェニル)メチル基、

(ジメチルアミノフェニル)メチル基、(トリメチルシリルフェニル)メチル基などが例示される。置換もしくは無置換のC7-20のアラルキルオキシ基の好ましいものとして

5 としてはベンジルオキシ基等が例示される。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷ またはR⁸ で表される置換もしくは無置換のC6-20

0のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基が挙げら

れる。

置換されたC6-20のアリールオキシ基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、
10 アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基もしくは炭化水素で置換さ

れたシリル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、

2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,3-ジメ

チルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基、2,5-ジメチルフェノキシ基、2,6-

-ジメチルフェノキシ基、3,4-ジメチルフェノキシ基、3,5-ジメチルフェノキシ基、

15 2,3,4-トリメチルフェノキシ基、2,3,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,6-

トリメチルフェノキシ基、2,4,5-トリメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルア

ミノキシ基、3,4,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,4,5-テトラメチルフェノキシ

基、2,3,4,6-テトラメチルフェノキシ基、2,3,5,6-テトラメチルフェノキシ

基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピル

20 ロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチル

フェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェ

ノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、2-フルオロフェノキシ基、3-フルオロフェ

ノキシ基、4-フルオロフェノキシ基、3,5-ジフルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェ

ノキシ基、4-クロロフェノキシ基、2-メトキシフェノキシ基、3-メトキシフェノキシ基、

25 4-メトキシフェノキシ基、4-フェノキシフェノキシ基、4-ジメチルアミノフェノキシ基、

4-トリメチルシリルフェノキシ基などが例示される。置換もしくは無置換のC7-20のア

リールオキシ基の好ましいものとしては、フェノキシ基等が例示される。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷ またはR⁸ で表される無置換のC1-20の炭化水素

で2置換されたアミノ基としては、2つの炭化水素基で置換されたアミノ基であって、ここで

30 の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-

ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、ア

ミル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基などのC₁-10のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基などのC₆-20のアリール基等が挙げられる。かかるC₁-20の炭化水素で置換されたアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジ-イソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられ、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等が挙げられる。

G¹で示される保護基としては、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基、置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC₁-2アルキル基から選ばれる水酸基の保護基および置換もしくは無置換のC₇-20のアラルキル基が例示される。

フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基としては、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基等が例示される。

置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC₁-2アルキル基から選ばれる水酸基の保護基としては、メトキシメチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシメチル基、トリメチルシリルエトキシメチル基または1-エトキシエチル基が例示される。

置換もしくは無置換のC₇-20のアラルキル基としては、前記したものと同様のものが例示される。好ましい保護基としてはG¹¹で示される、前記のようなフェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基、置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC₁-2アルキル基から選ばれる水酸基の保護基が挙げられ、さらに好ましくは、置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC₁-2アルキル基から選ばれる水酸基の保護基であるメトキシメチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシメチル基、トリメチルシリルエトキシメチル基または1-エトキシエチル基が挙げられる。

G²のG²¹、G²²、G²³、G^{23'}およびG²⁶において、A¹で表される周期律表第第1-5族の元素は、好ましくは窒素原子であり、G²⁴およびG^{24'}においてA²で表される元素の周期律表の第1-6族の元素は、好ましくは酸素原子である。

式(1)においてG¹が水素原子を表す化合物としては、式(2.1A)、(2.2A)、(2.3A)、(2.4A)、(2.5A)および(2.6A)の化合物が例示される。また、G¹が水素以外の基であるG¹¹を表す下記式(21B)、(22B)、(23B)、(24B)、(2.5.B)および(2.6B)の化合物が例示される。

式(2.1A)の化合物は、式(2.1B)の化合物と式(2.1F)の有機化合物を反応させる。

ごとにより製造することができる。

式 (21A) の化合物は、また、 G^{II} が、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2 アルキル基から選ばれる水酸基の保護基である式 (21B) の化合物を酸と反応させることによって製造することができる。以下、 G^{II} が、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2 アルキル基から選ばれる水酸基の保護基である式 (21B) および式 (21A) の化合物を例に挙げその製造方法について説明する。なお、式 (22A)、(23A)、(24A) もしくは (25A) の化合物もそれぞれ対応する式 (22B)、(23B)、(24B) もしくは (25B) の化合物を酸と反応させることにより、同様の方法で製造することができる。

この反応における酸としては、ブレンステッド酸 (例えば無機酸) が例示され、詳しくは塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素などのハロゲン化水素、硫酸などが例示される。好ましくは塩化水素が挙げられる。式 (22A) から (25A) の化合物は酸での脱保護により、ホスフィン、アミン、イミンのブレンステッド酸塩 (例えば、無機酸塩あるいはハロゲン化水素酸塩) として得られることもある。

上記反応で用いられる酸は、例えば、塩化水素の場合、塩化水素ガスを用いてもよいし、酸クロライドとアルコールから系中で塩化水素を発生させてもよい。

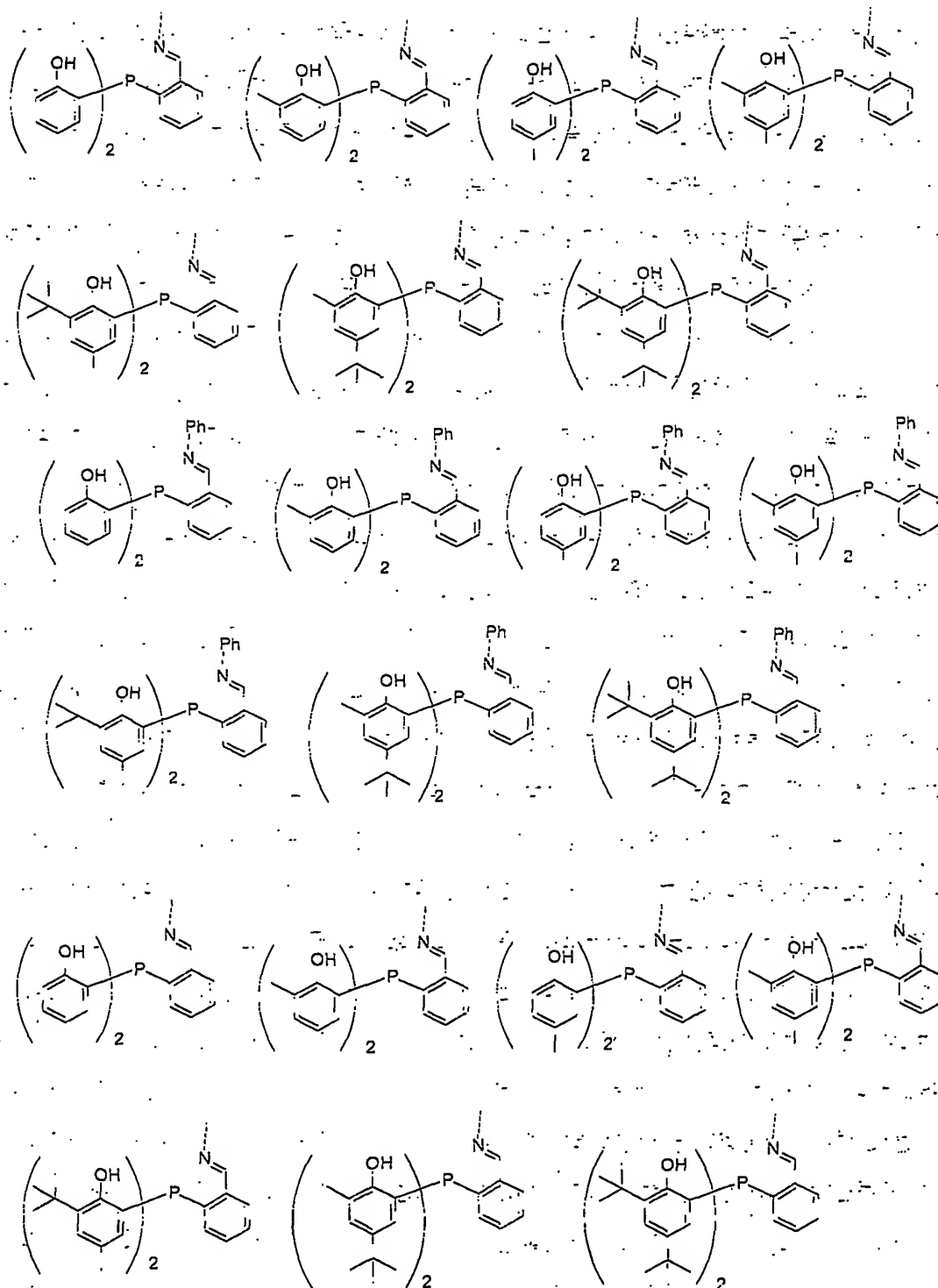
上記反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチルなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは3種以上を混合して用いられ、その使用量は式 (21B) で示されるホスフィン化合物に対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

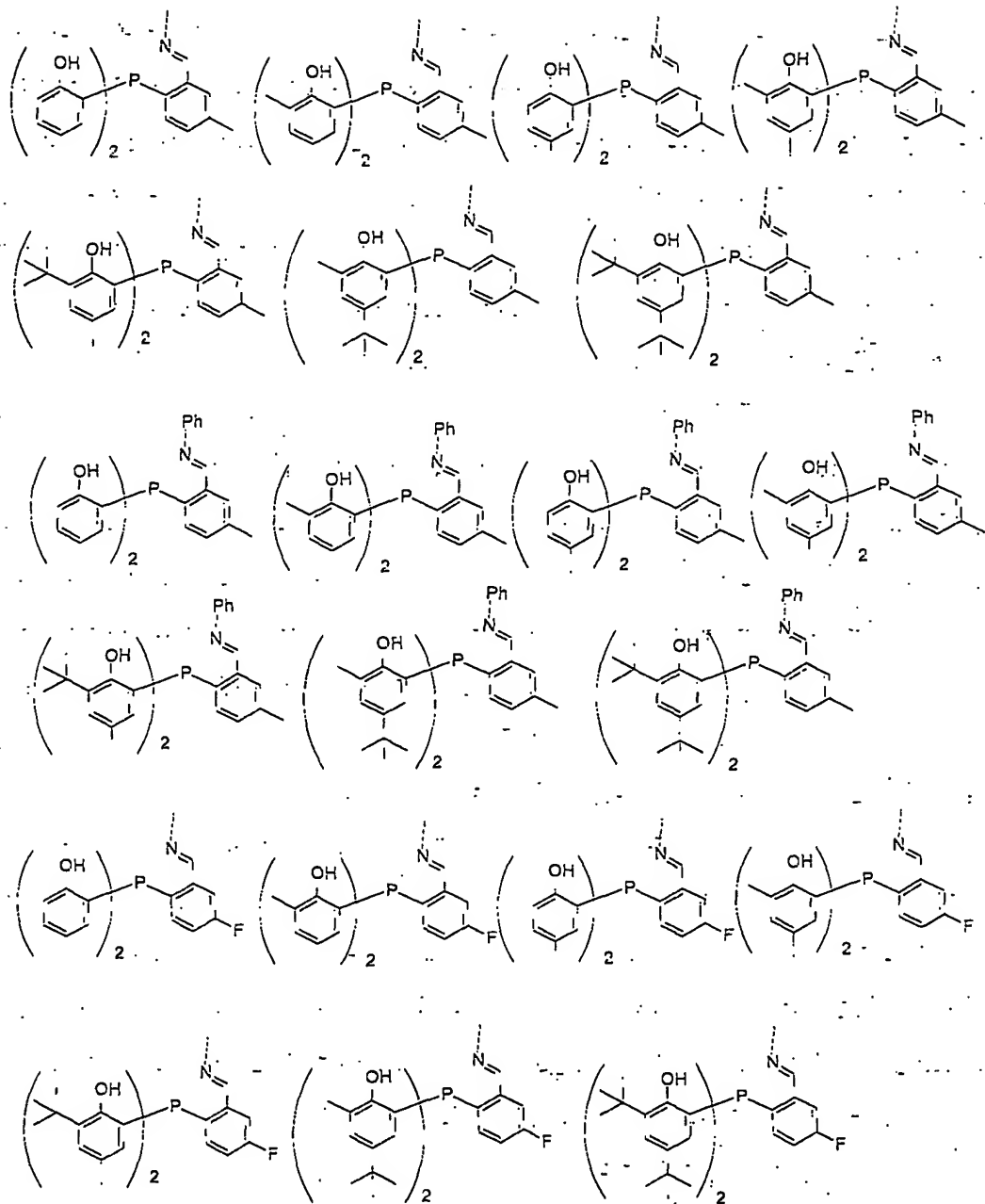
上記反応の温度は通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-80~100℃程度の範囲である。

得られた反応混合物から通常の方法、例えば溶媒を留去するなどの手法により、式 (22A) で示されるホスフィン化合物を取得することができる。

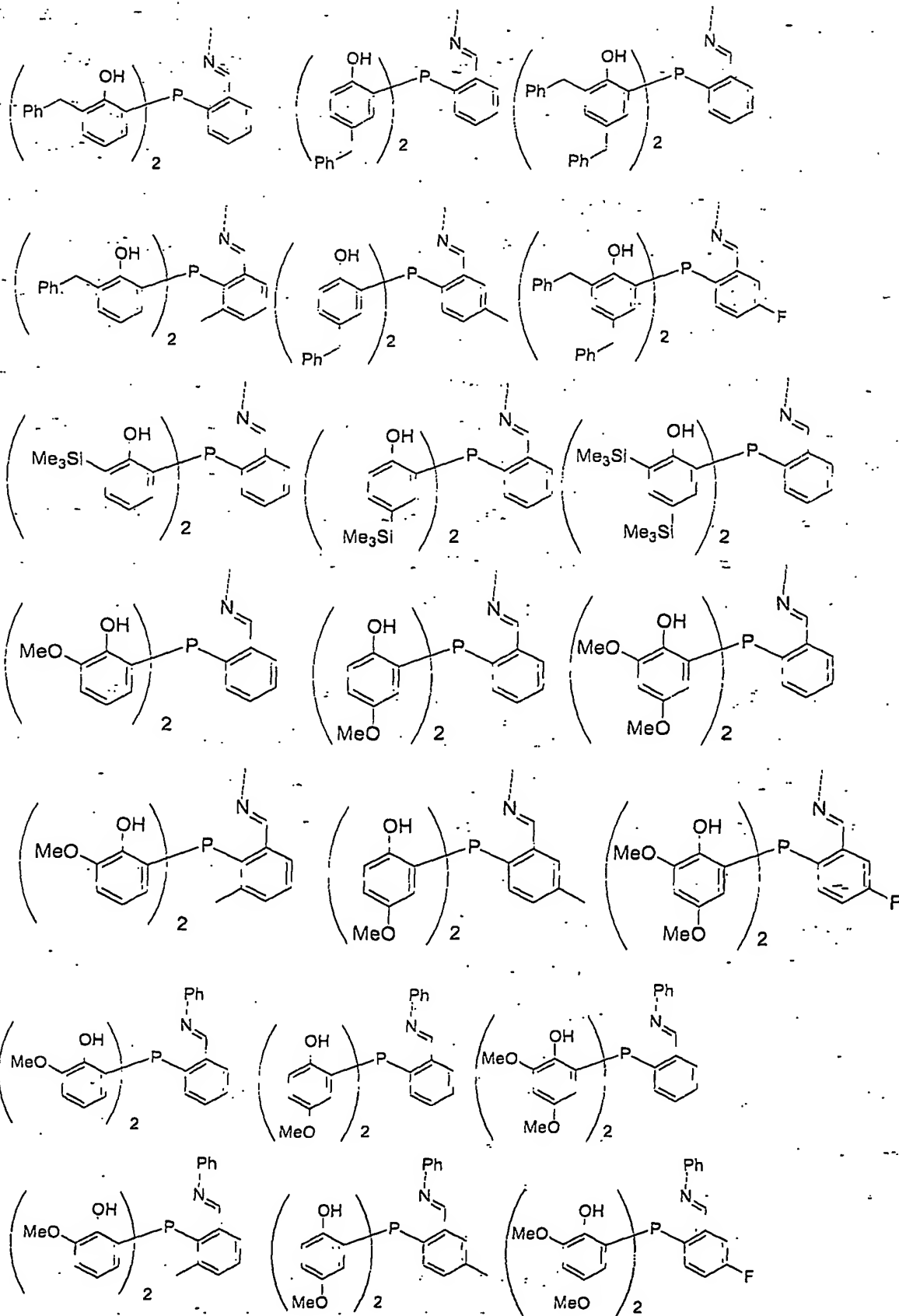
式 (21A) で示されるホスフィン化合物の具体例としては、例えば、以下に示す化合物が

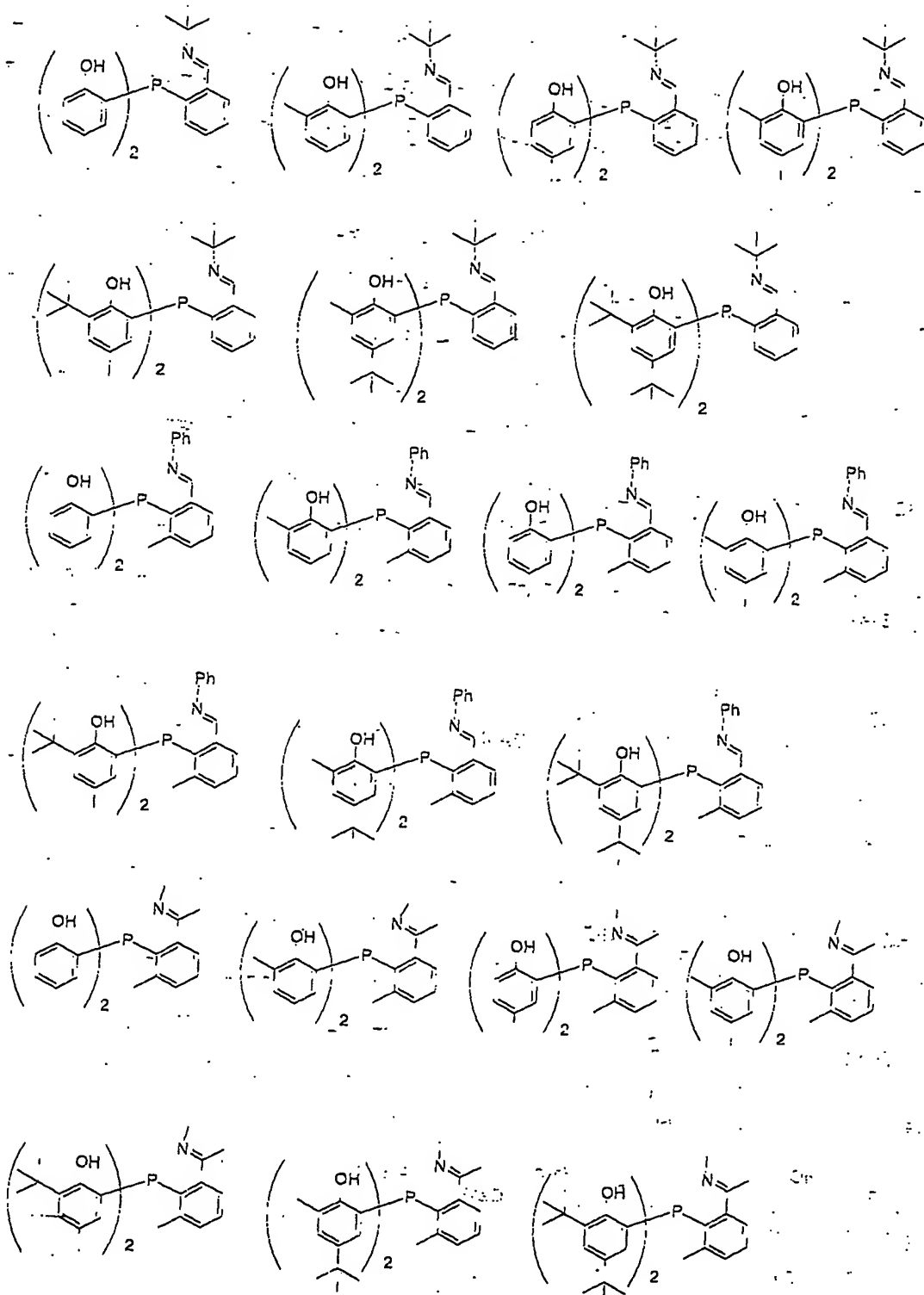
挙げられる。

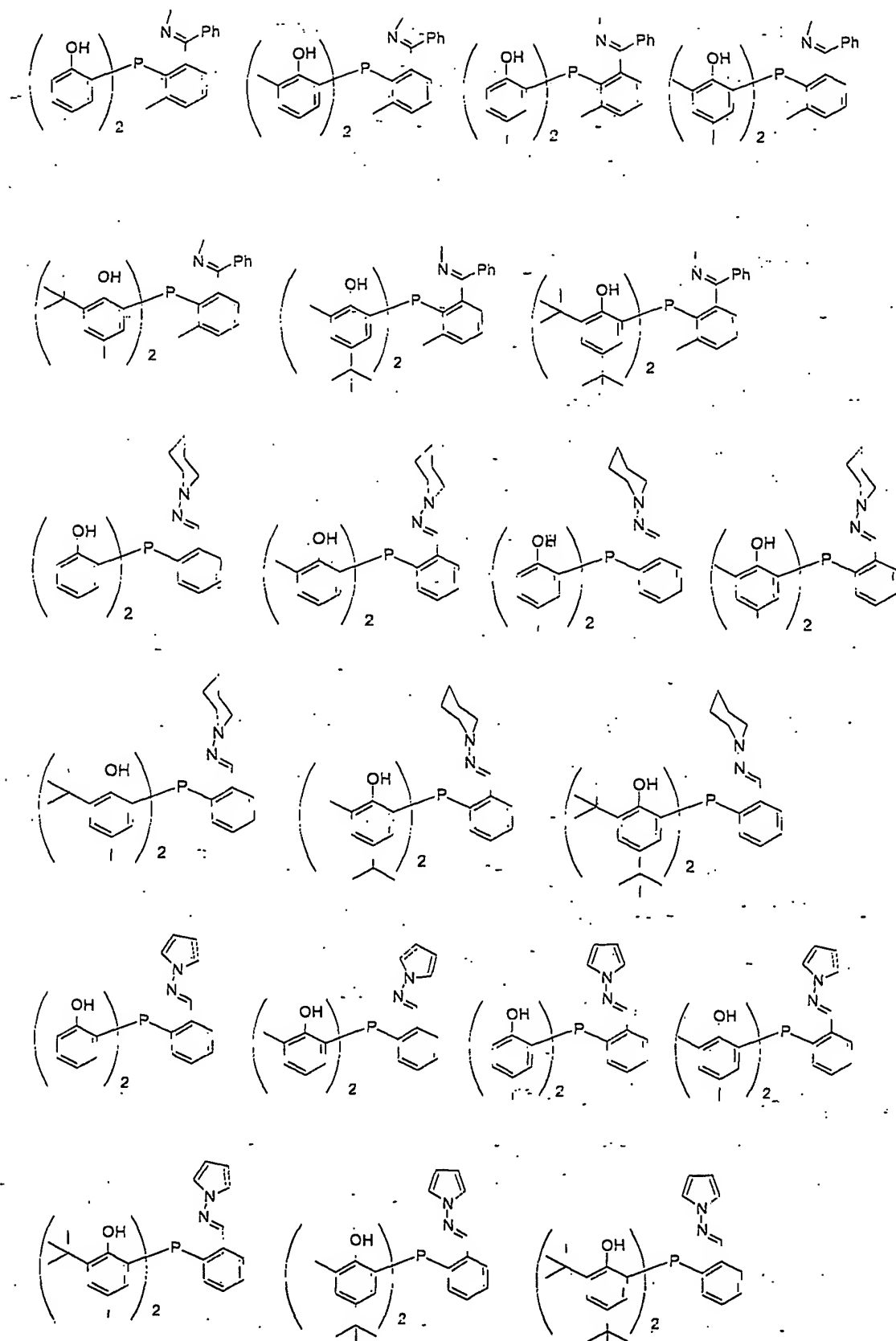




25

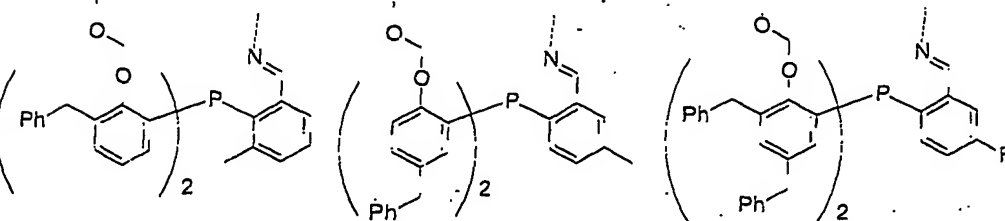
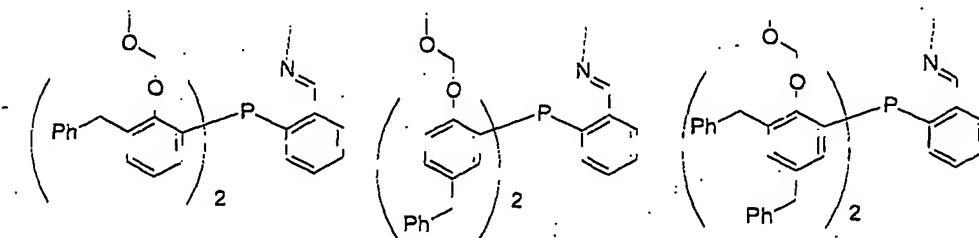
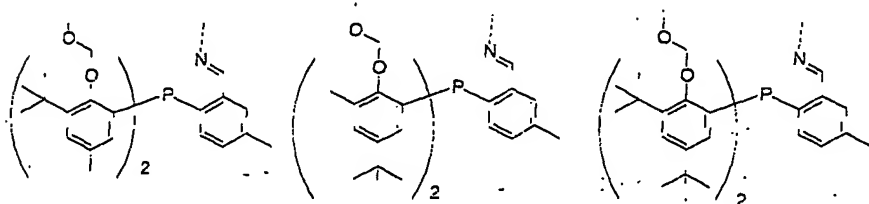
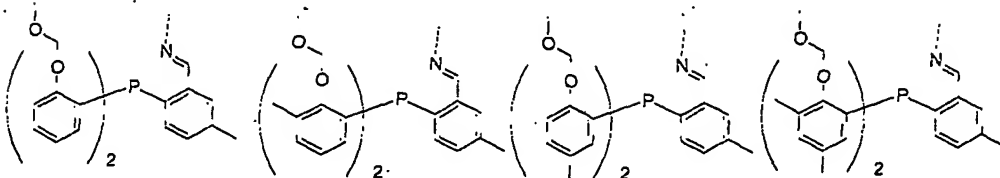
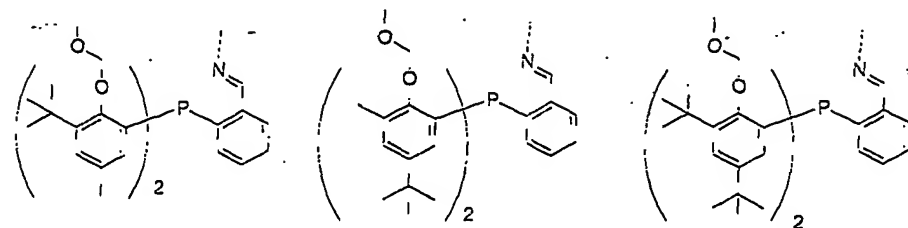
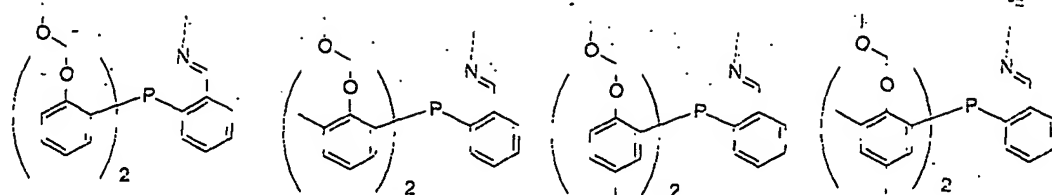




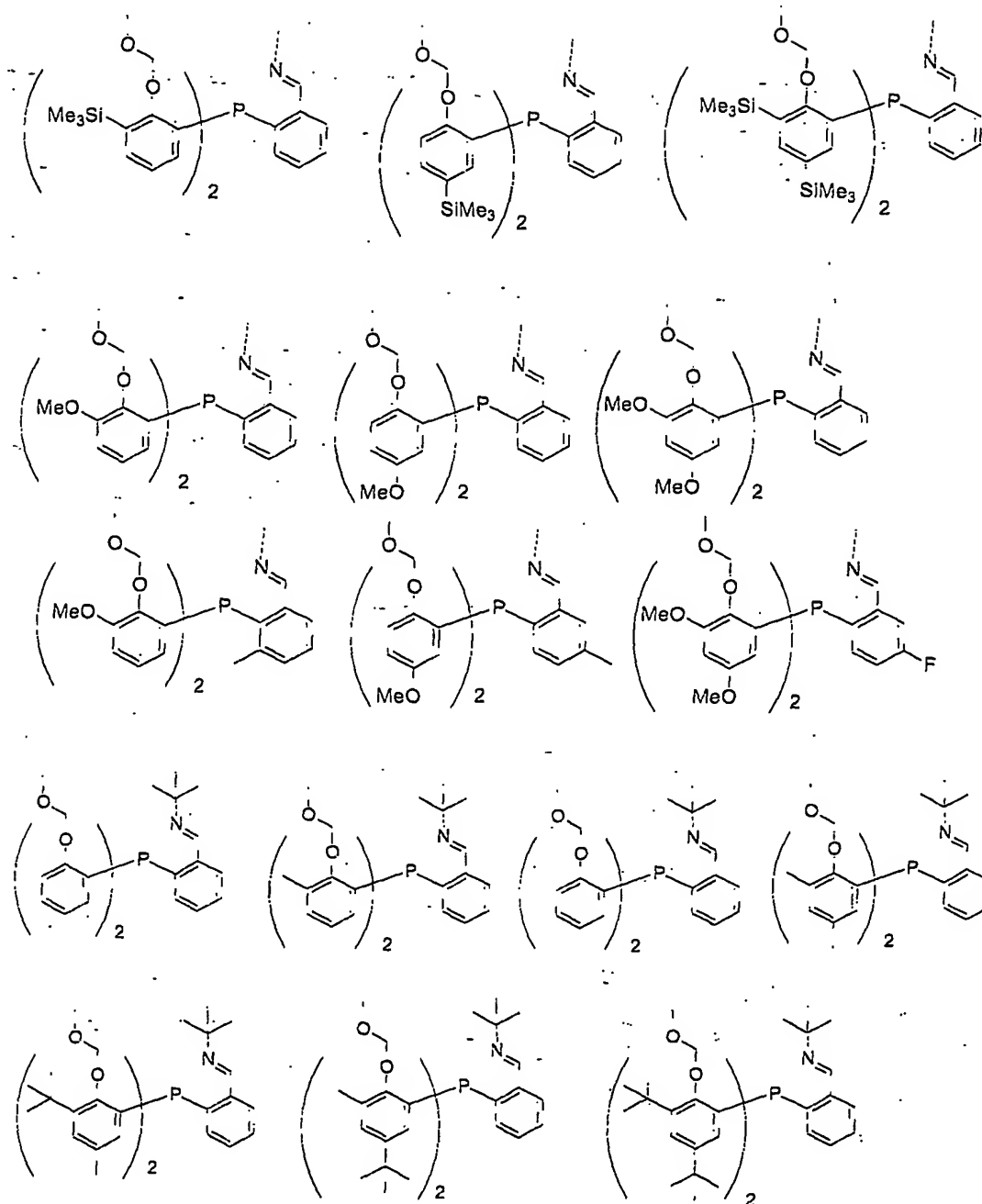


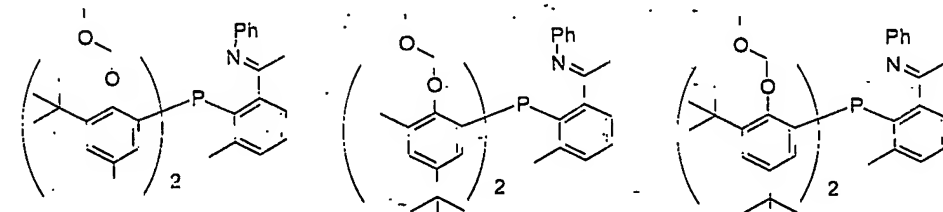
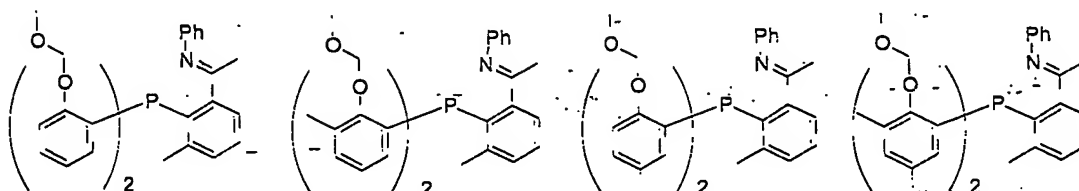
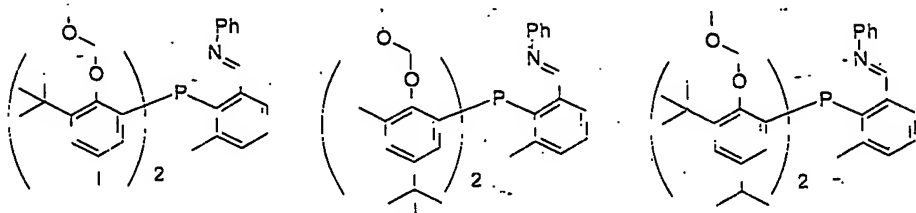
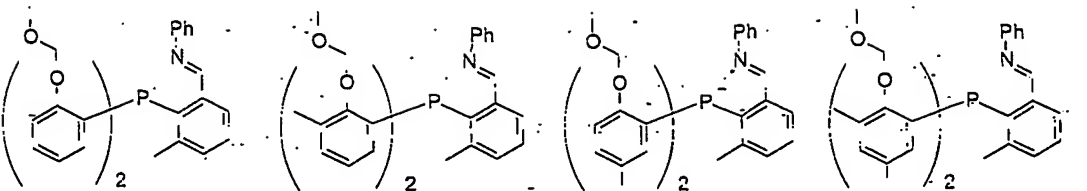
式 (21B) で示されるホスフィン化合物の具体例としては、例えば、以下に示す化合物が挙

げられる。

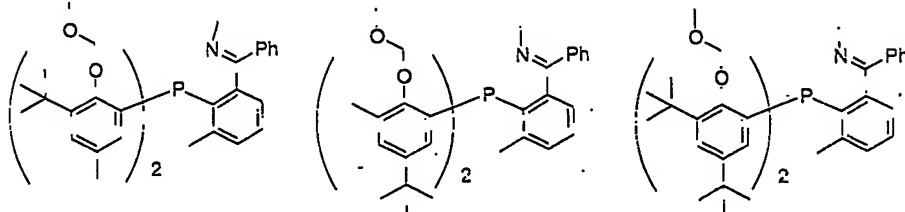
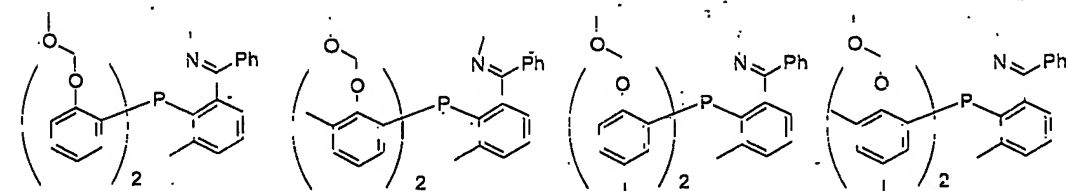


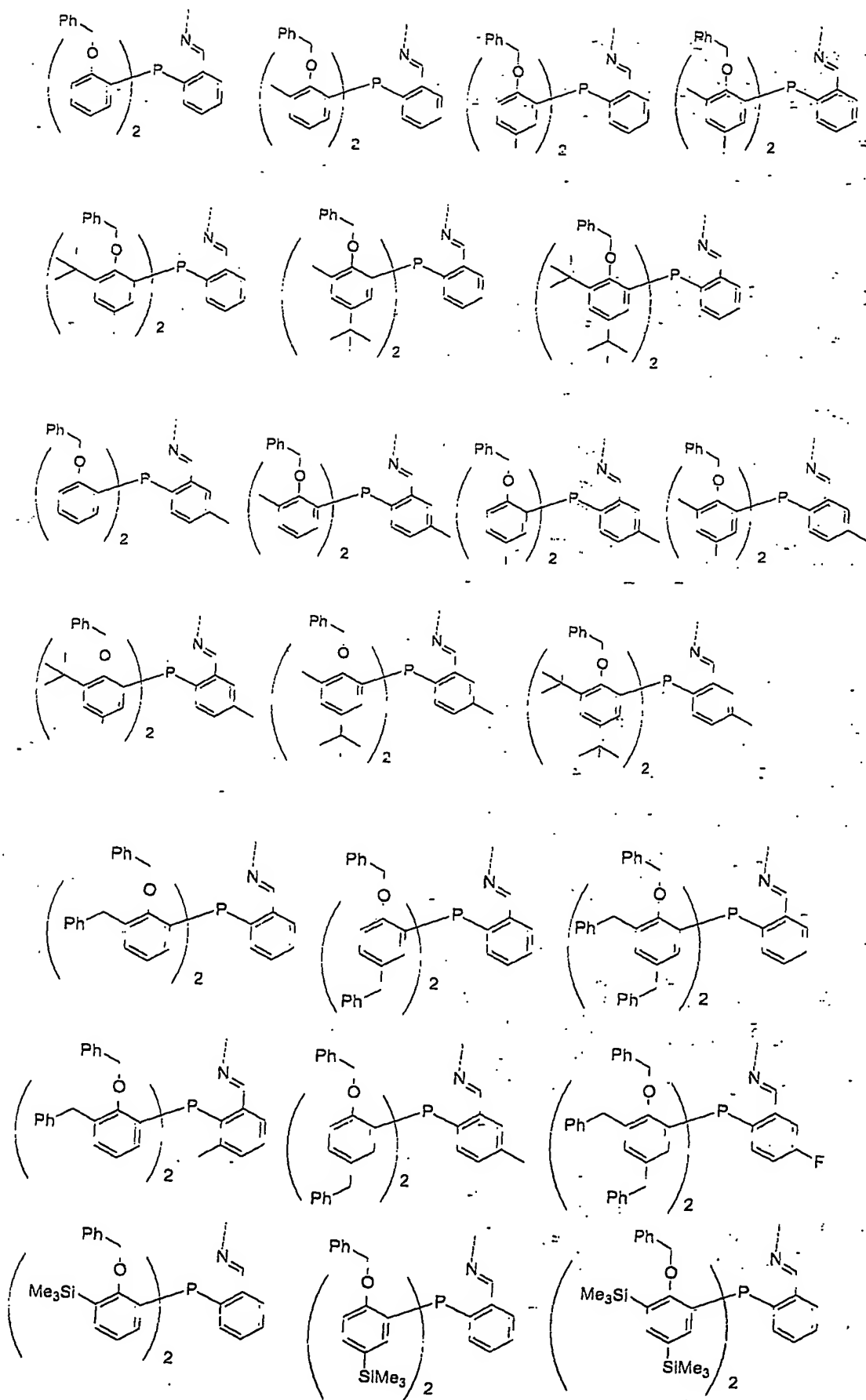
29



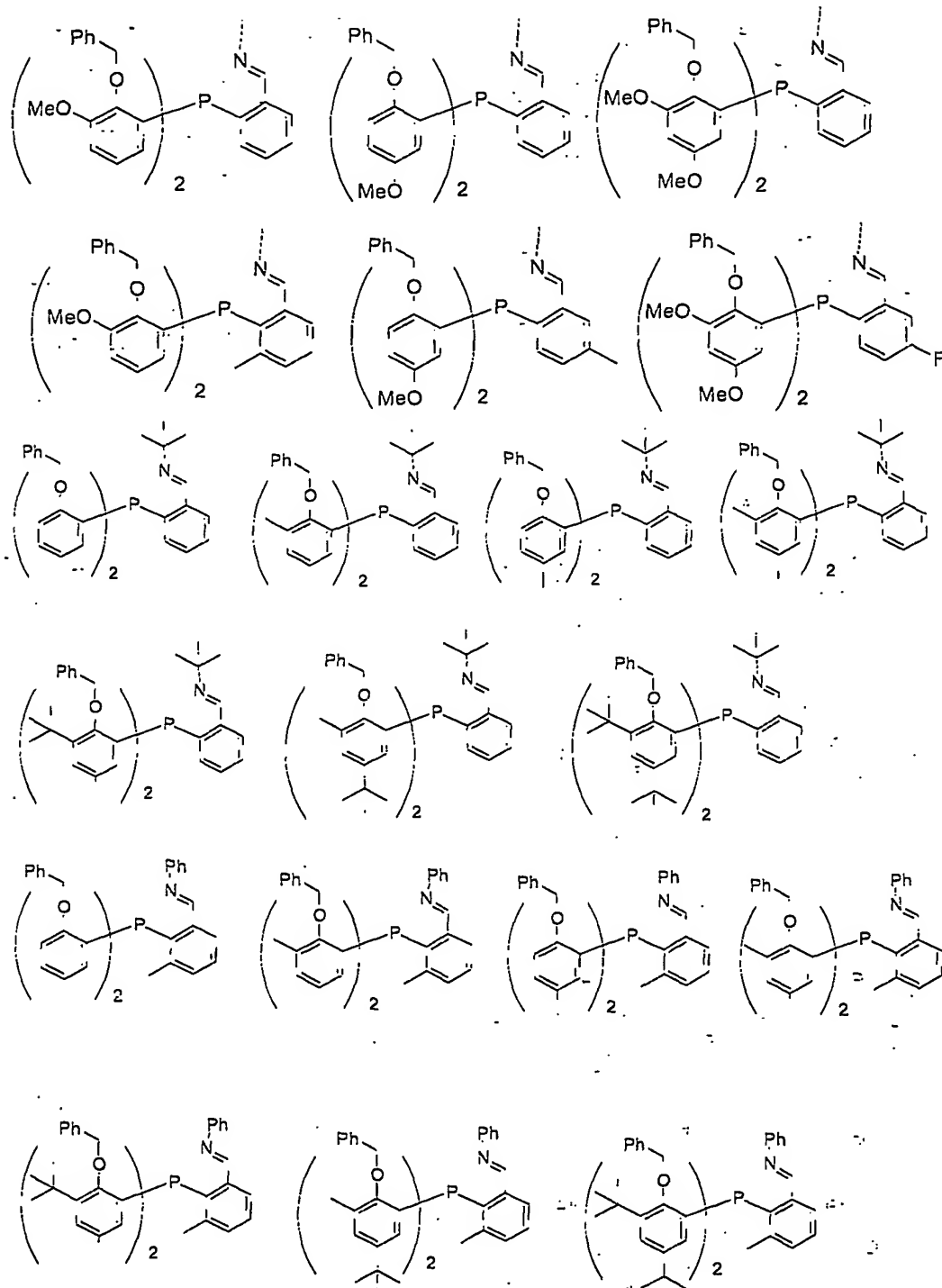


5

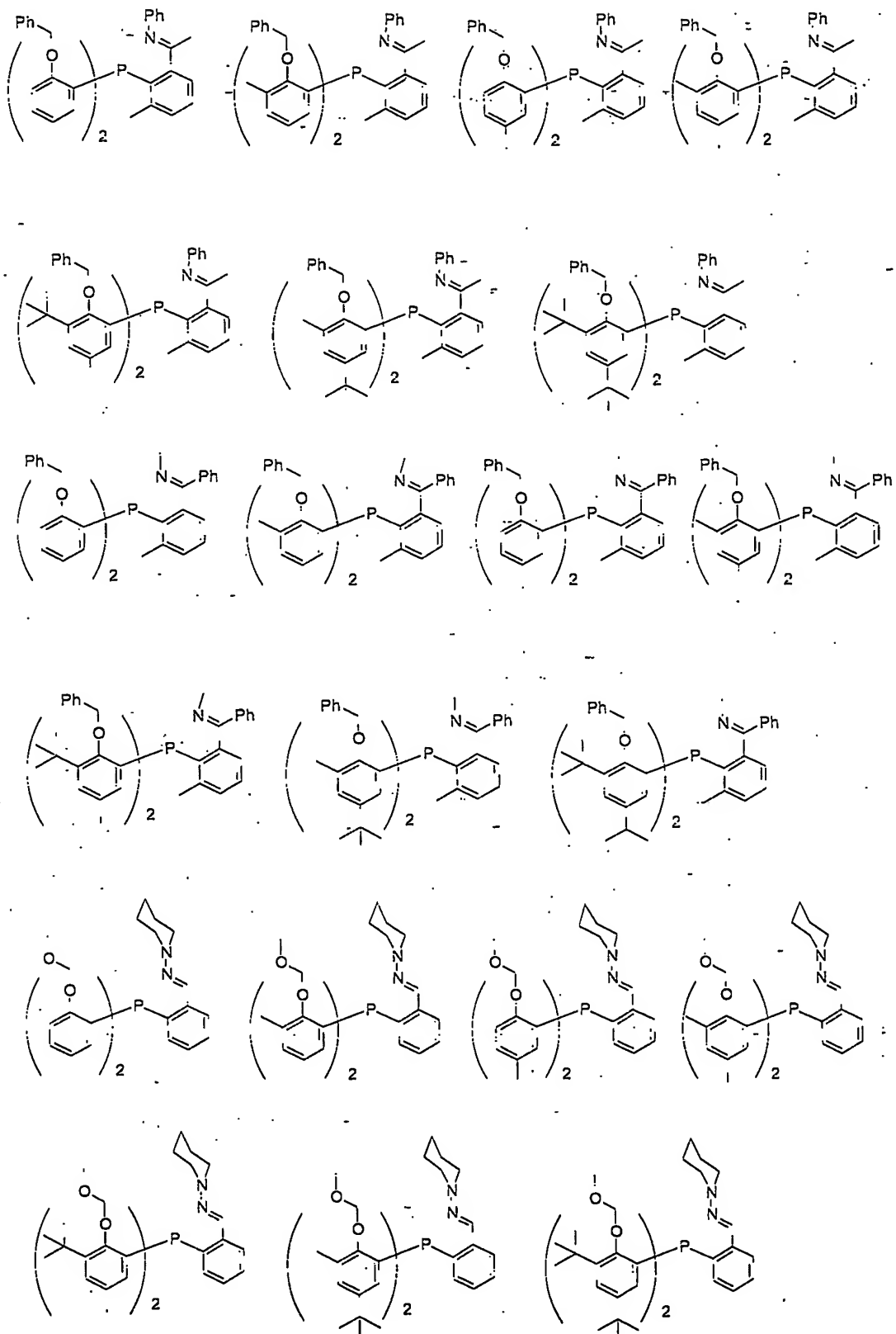


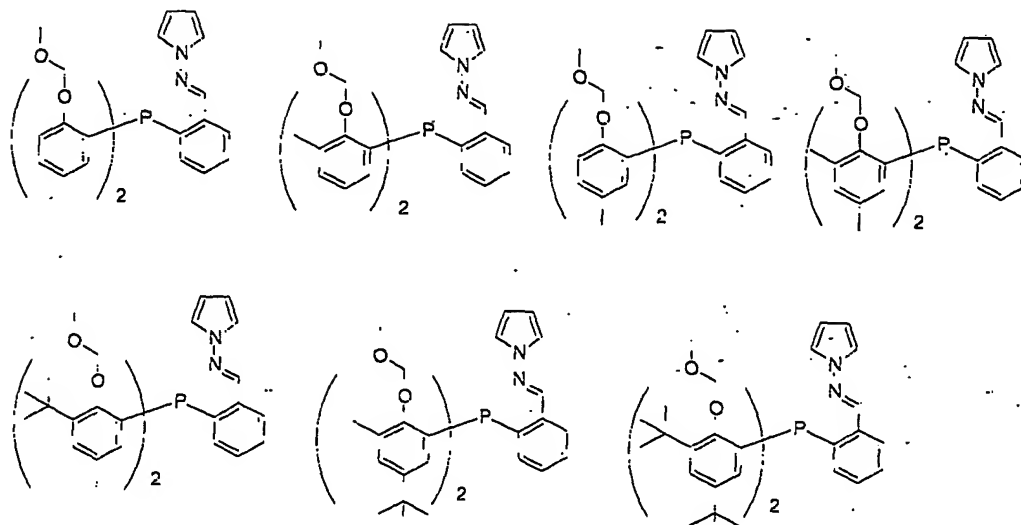


32



33





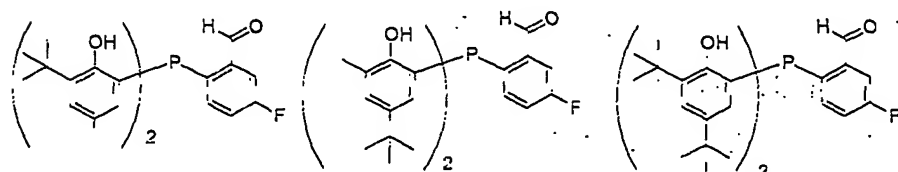
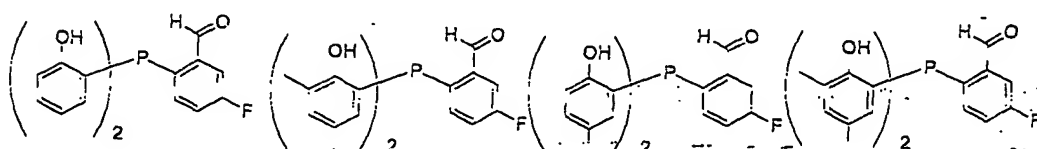
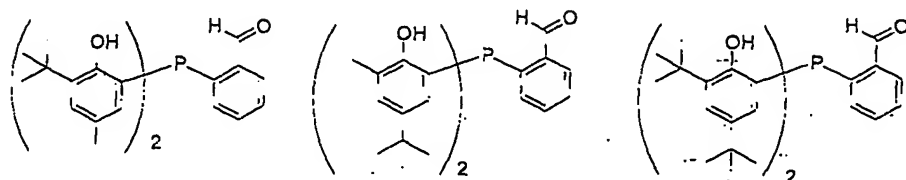
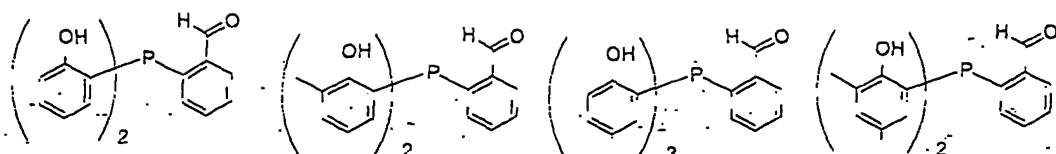
式(1)において、 G^2 が G^{21} の構造を有する式(2.1 A)の化合物は、前記式(2.1 C)のホスフィンカルボニル化合物と式(2.1 F)の有機化合物を反応させることによって製造することができる。

- 5 式(2.1 C)で示されるホスフィンカルボニル化合物、式(2.1 F)で示される有機化合物の反応モル比は特に限定されないが、1:0.1から1:10の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:0.5から1:5の範囲である。

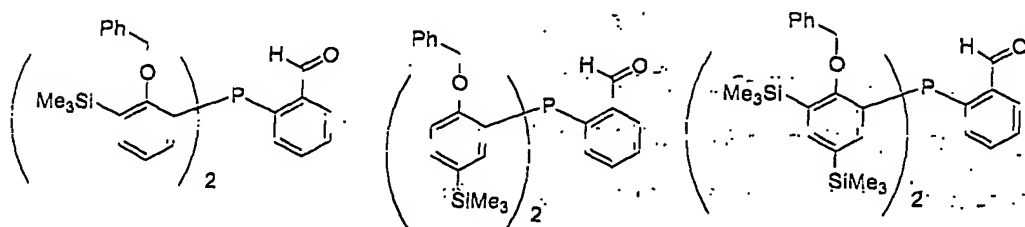
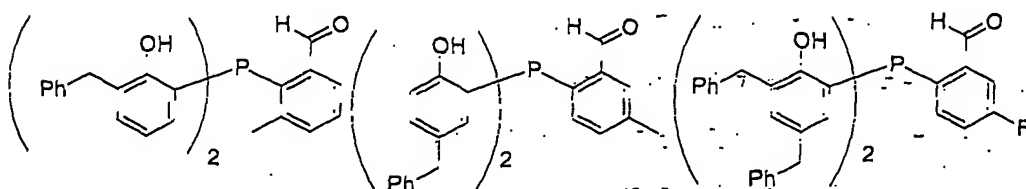
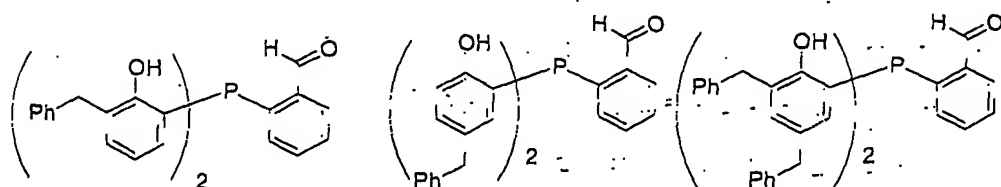
- 上記反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチルなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのプロトン性溶媒などが挙げられる。
- 15 かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(7)で示されるカルボニル化合物1重量部に対して通常1~200重量部、好ましくは3~50重量部の範囲である。

- 上記反応温度は通常、 -100°C 以上溶媒の沸点以下、好ましくは $-80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲である。得られた反応混合物から通常の方法、例えば溶媒を留去するなどの手法により、
- 20 式(2.1 C)(ただし、式中 G^1 が水素原子を表す。)で示されるホスフィン化合物を取得することができる。上記式(2.1 C)で示されるホスフィンカルボニル化合物の具体例としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

35

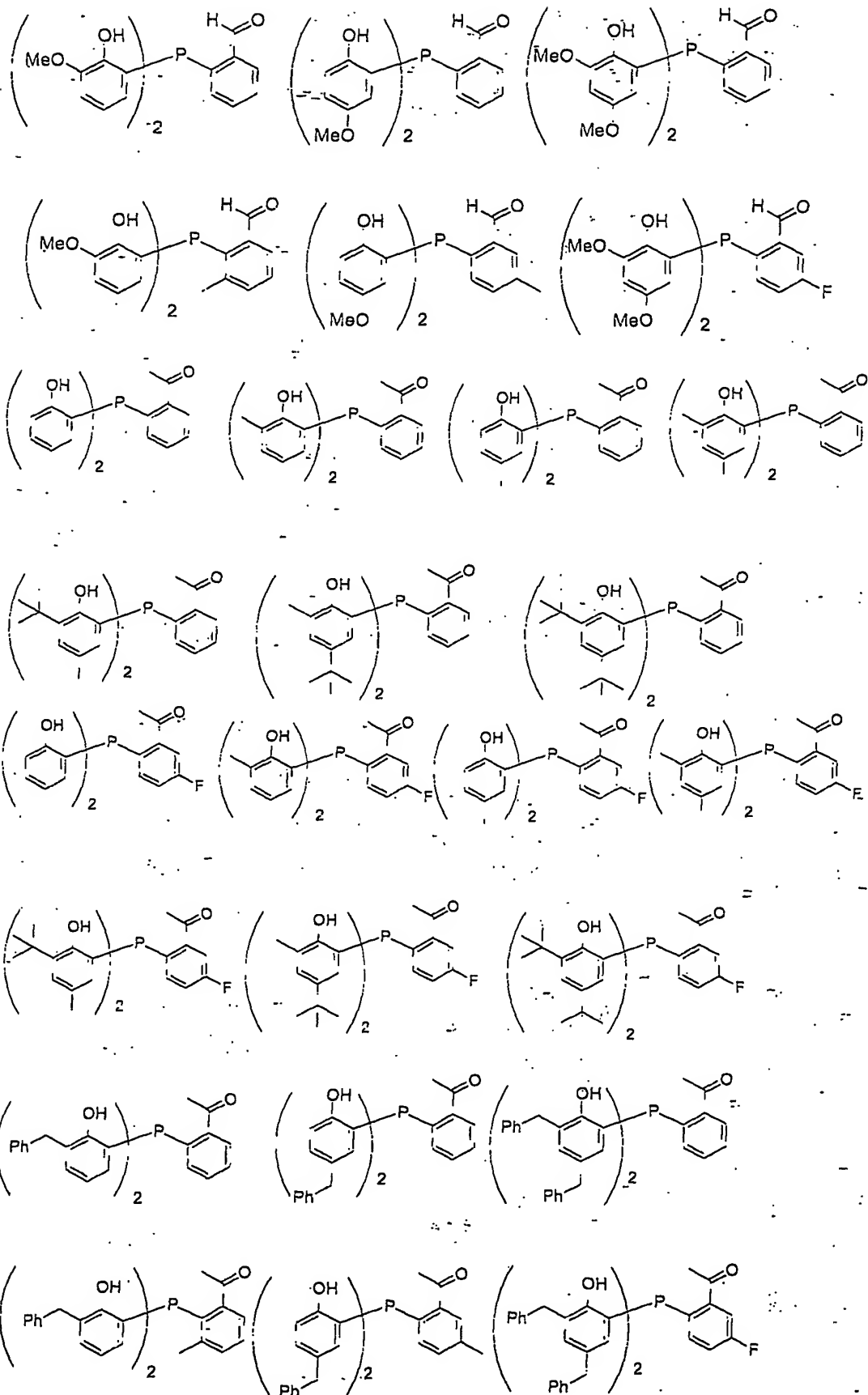


5

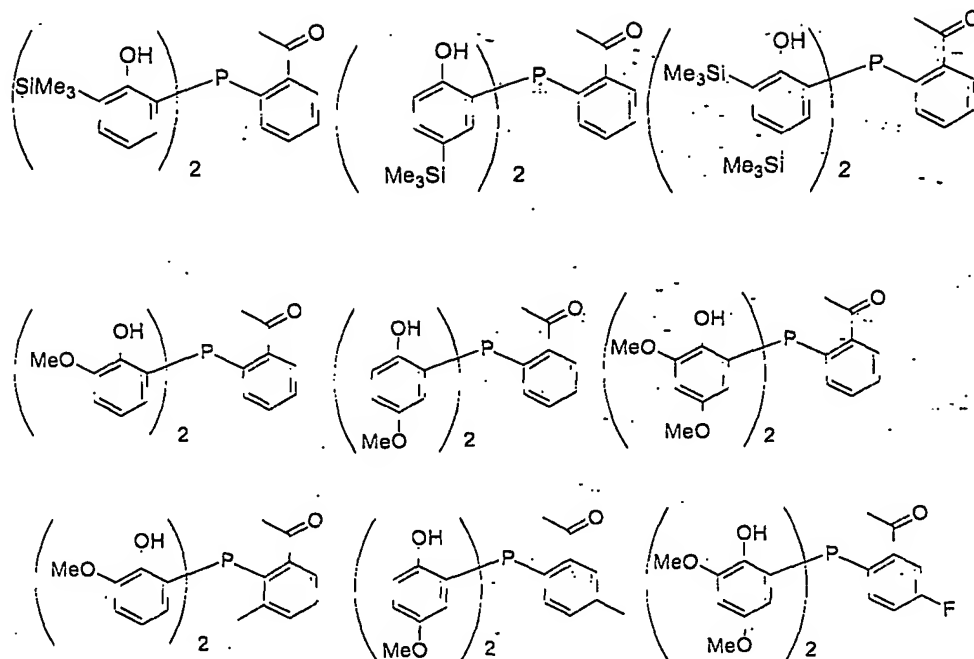


10

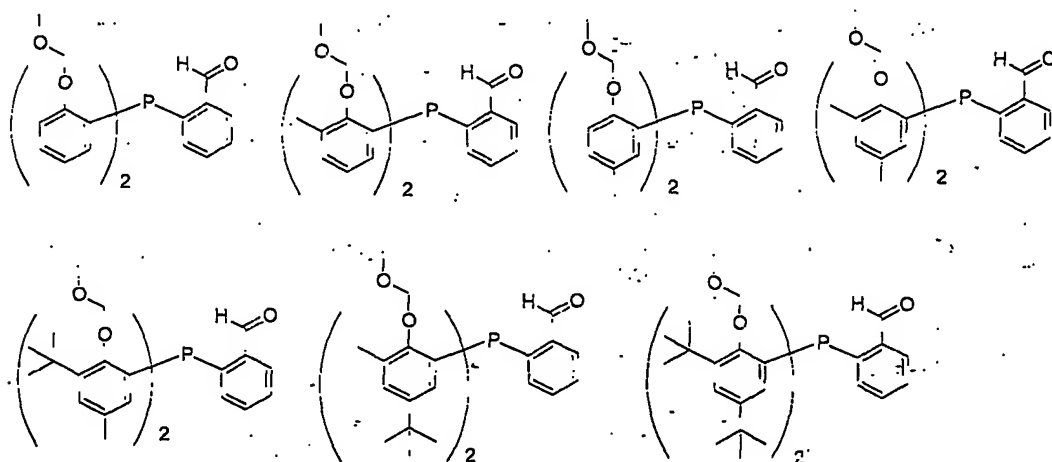
36

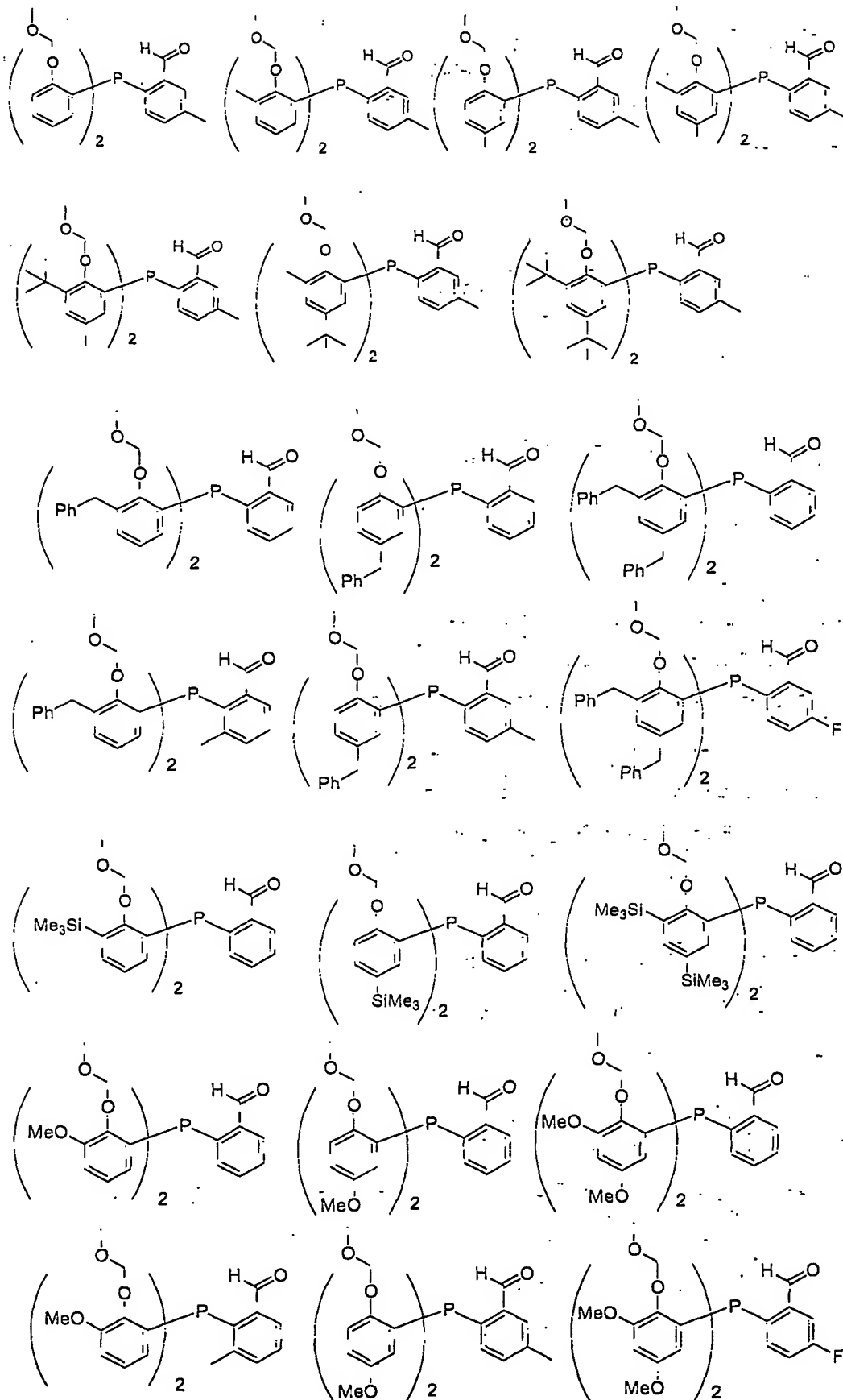


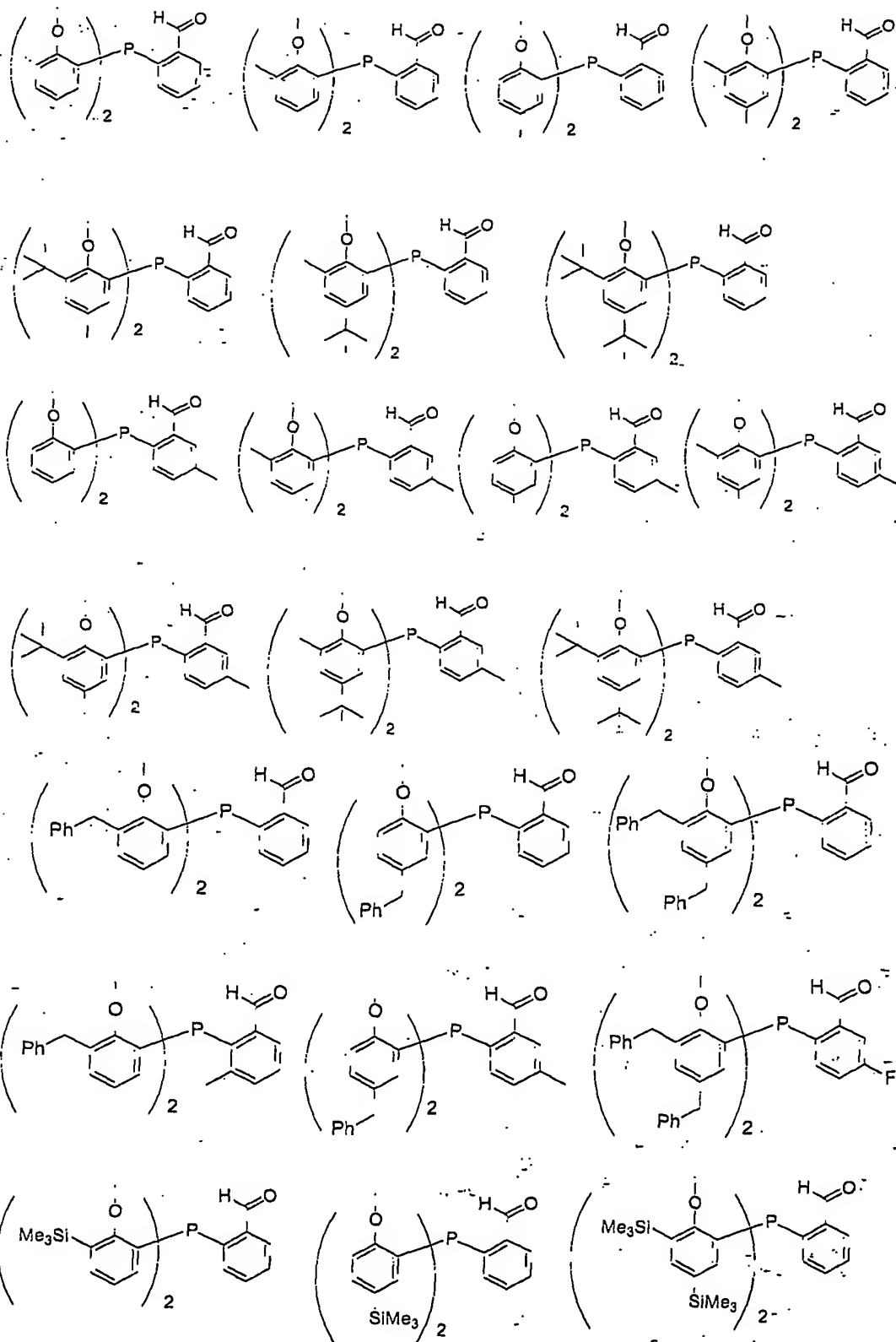
37



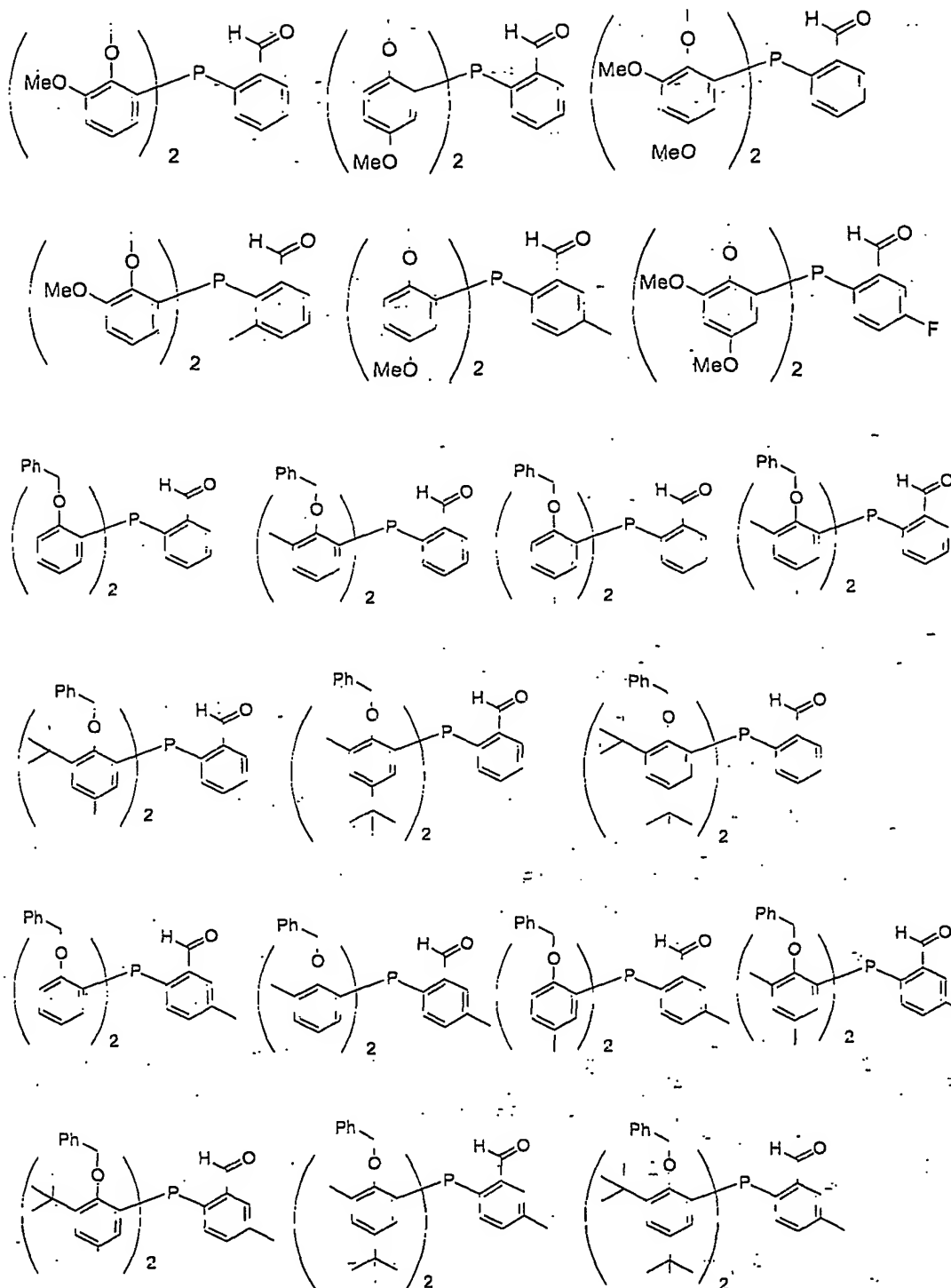
式 (21F) で示される有機化合物の具体例は、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、アニリン、2-メチルアニリン、4-メチルアニリン、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、ペンタフルオロアニリン、アミノピペリジン、アミノピロールなどが挙げられる。式 (21C) で示されるカルボニル化合物の具体例としては、さらに以下に示す化合物が挙げられる。



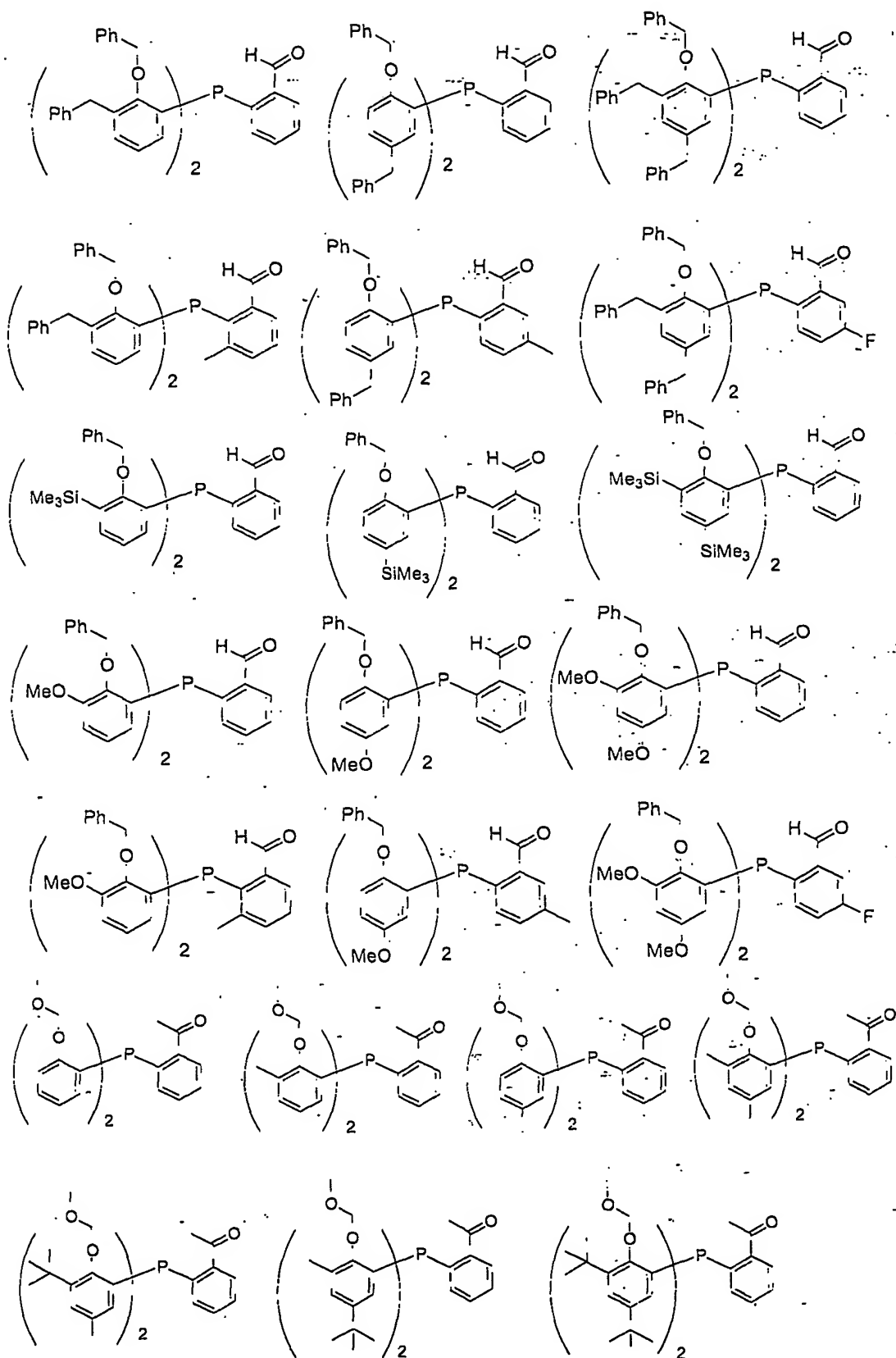


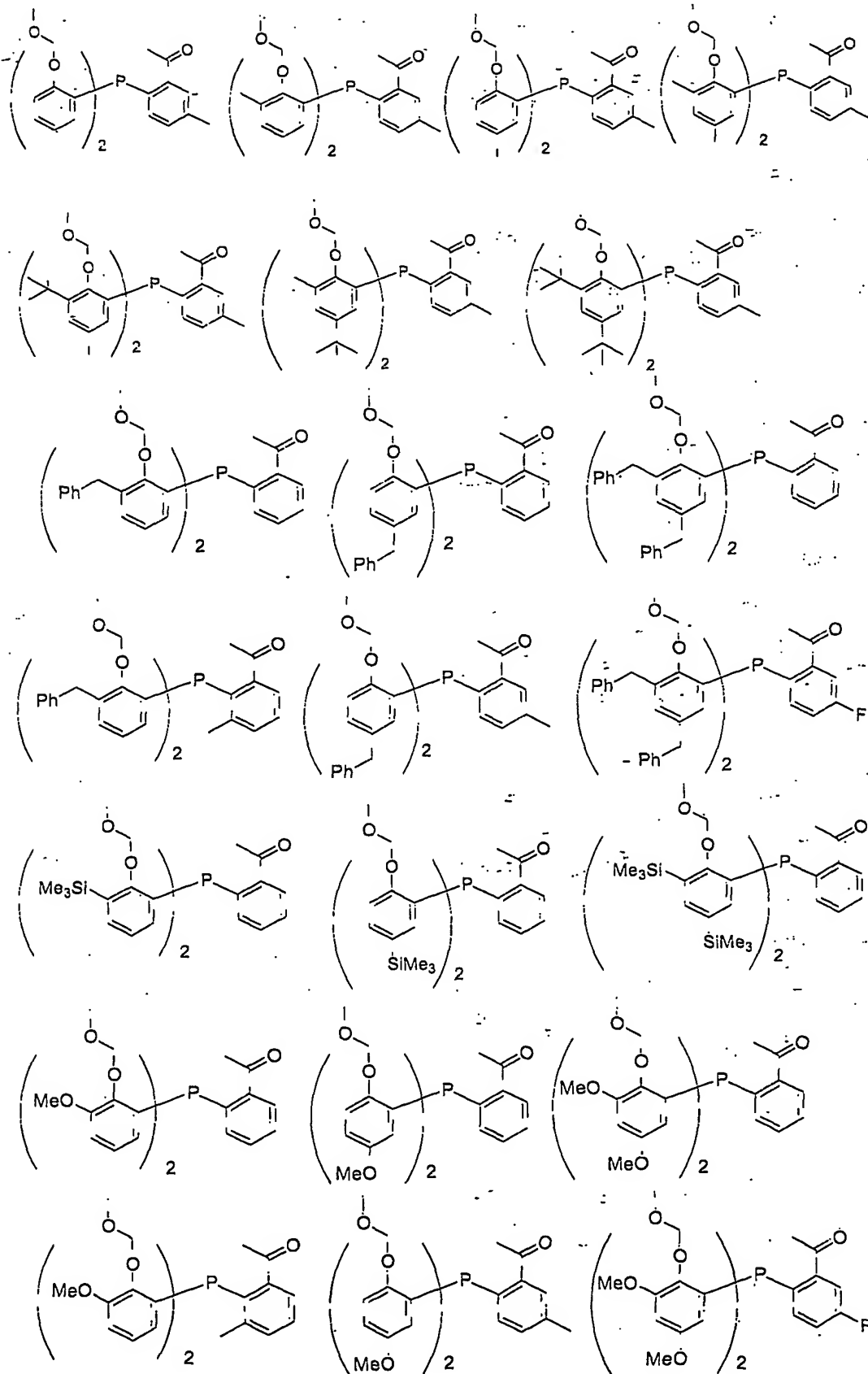


40

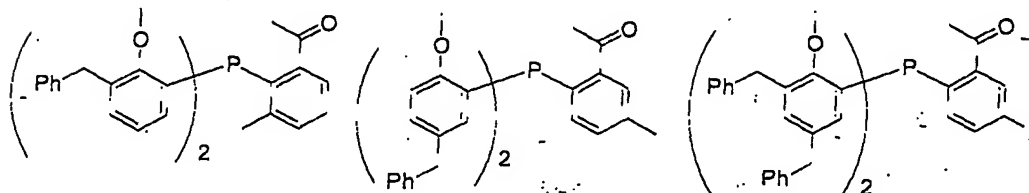
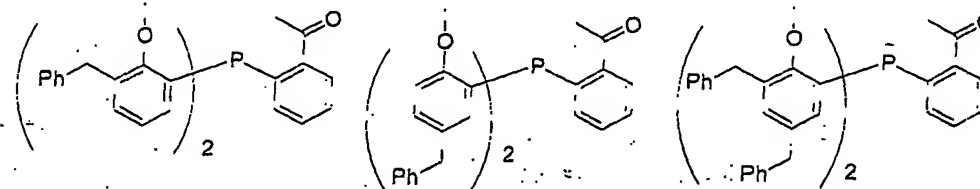
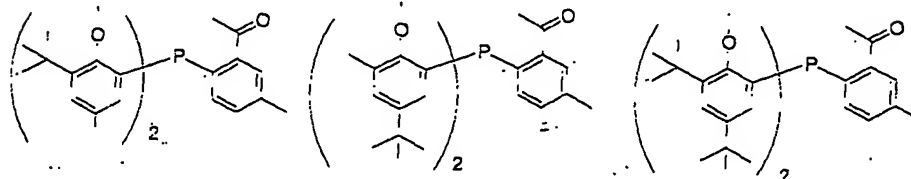
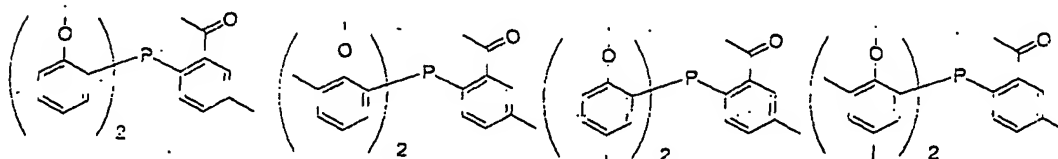
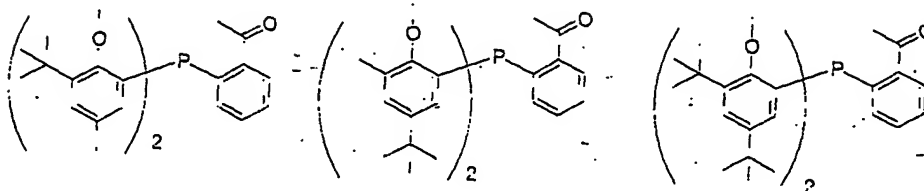
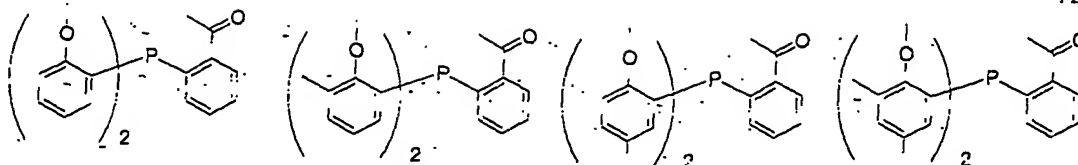


41

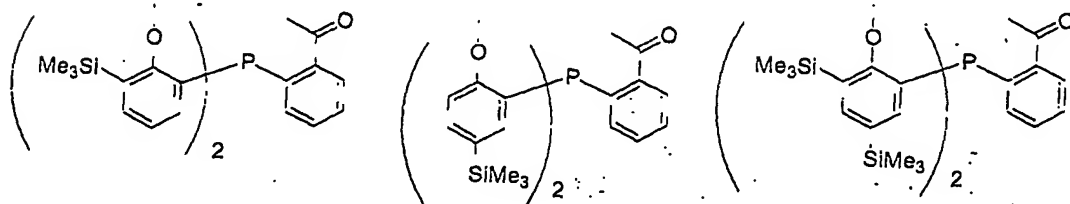




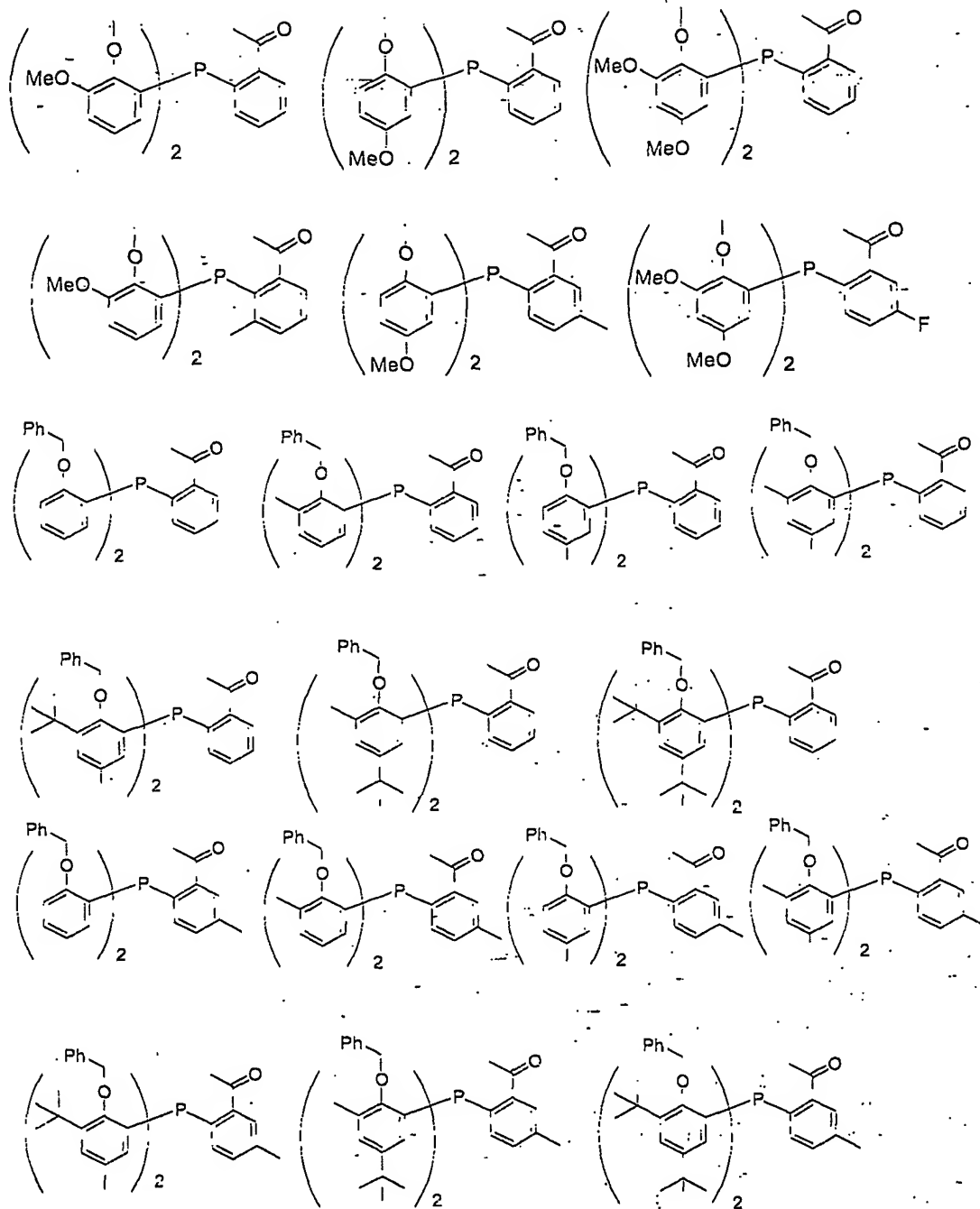
43



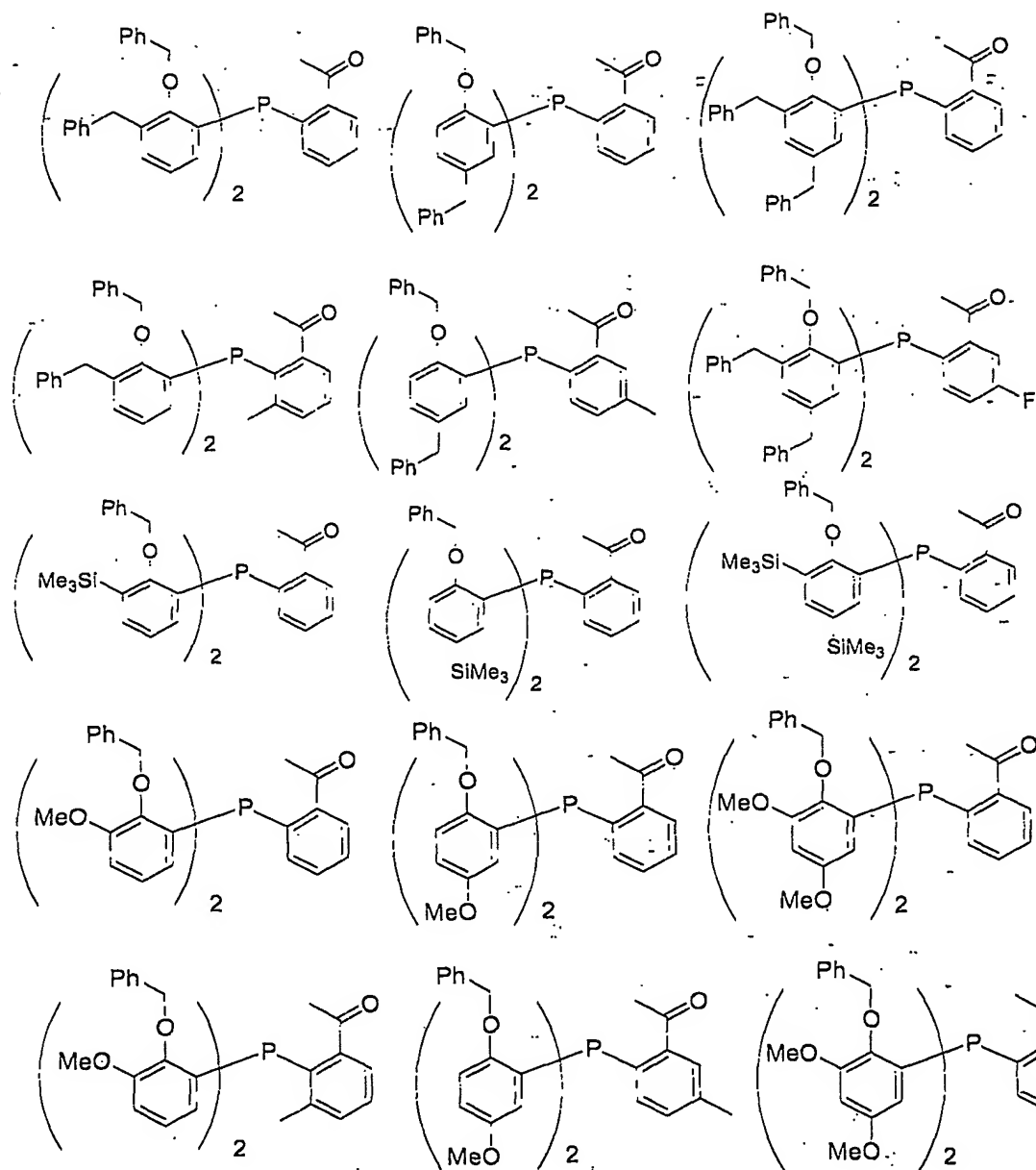
5



44

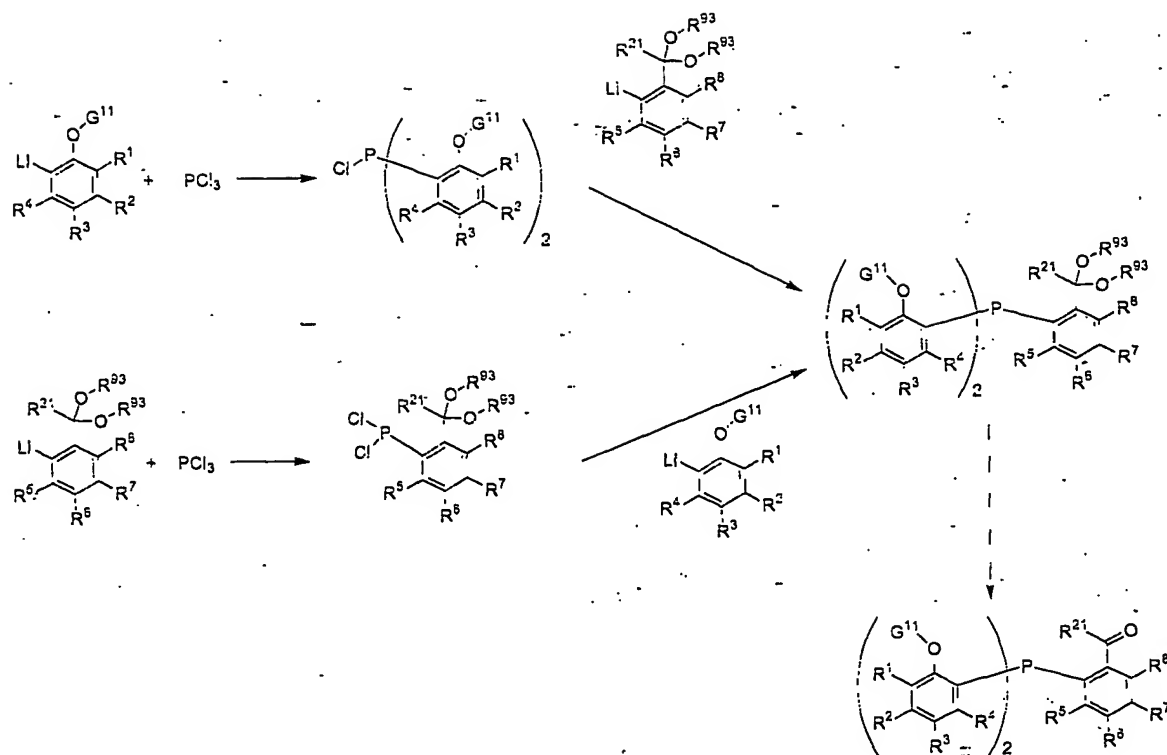


45



5

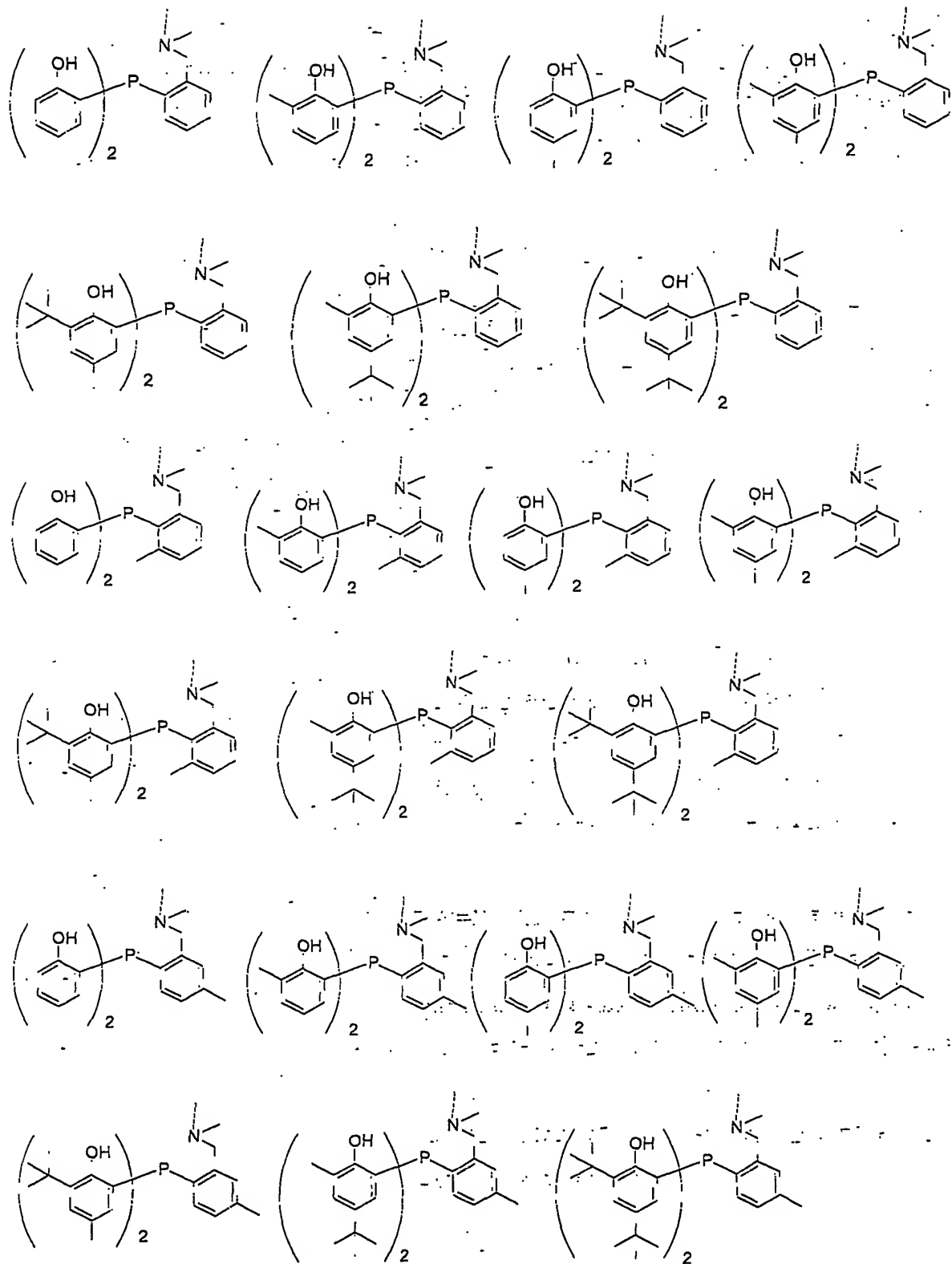
またかかる式(21C)で示されるホスフィン化合物は、以下に示すルートにより合成できる。

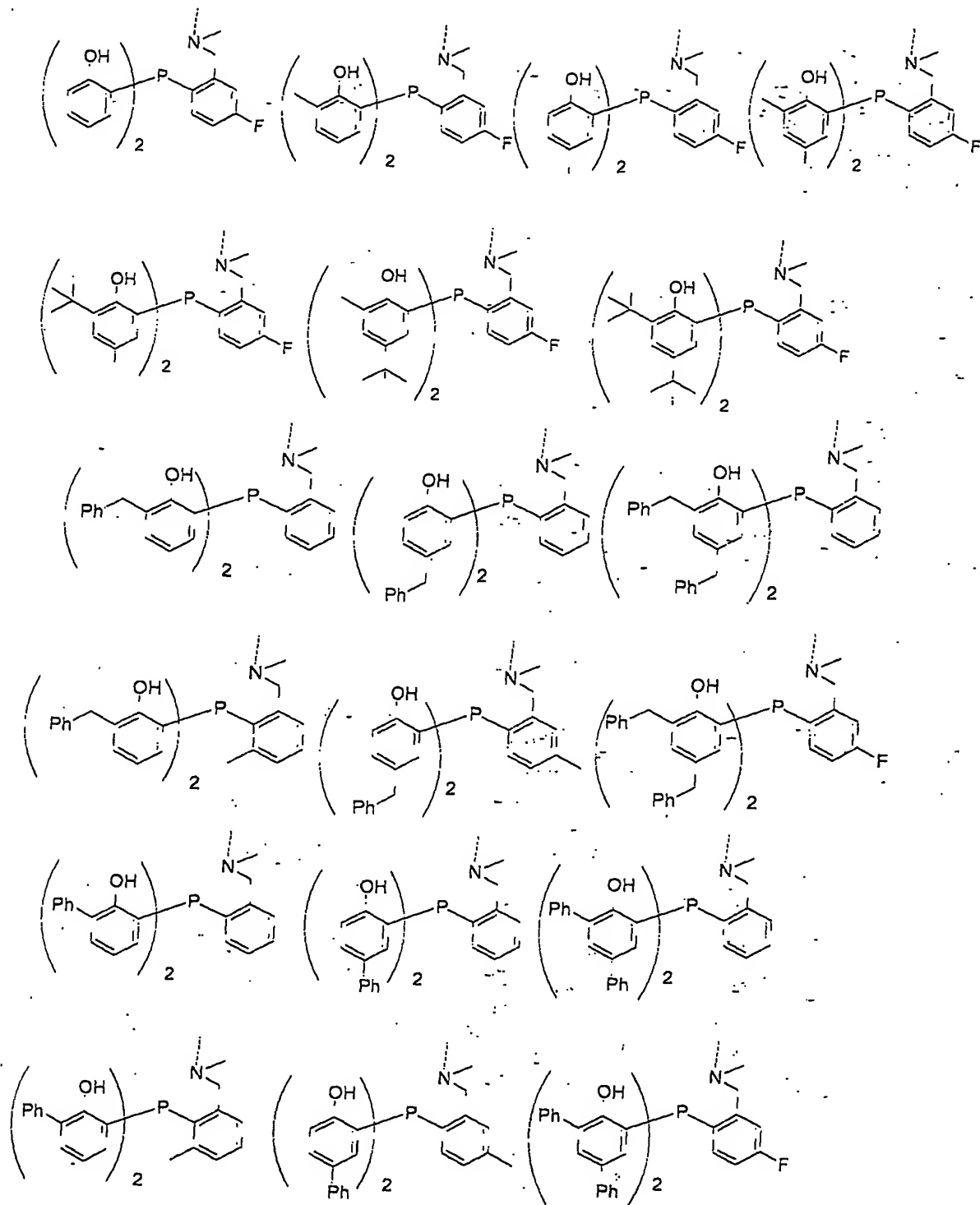


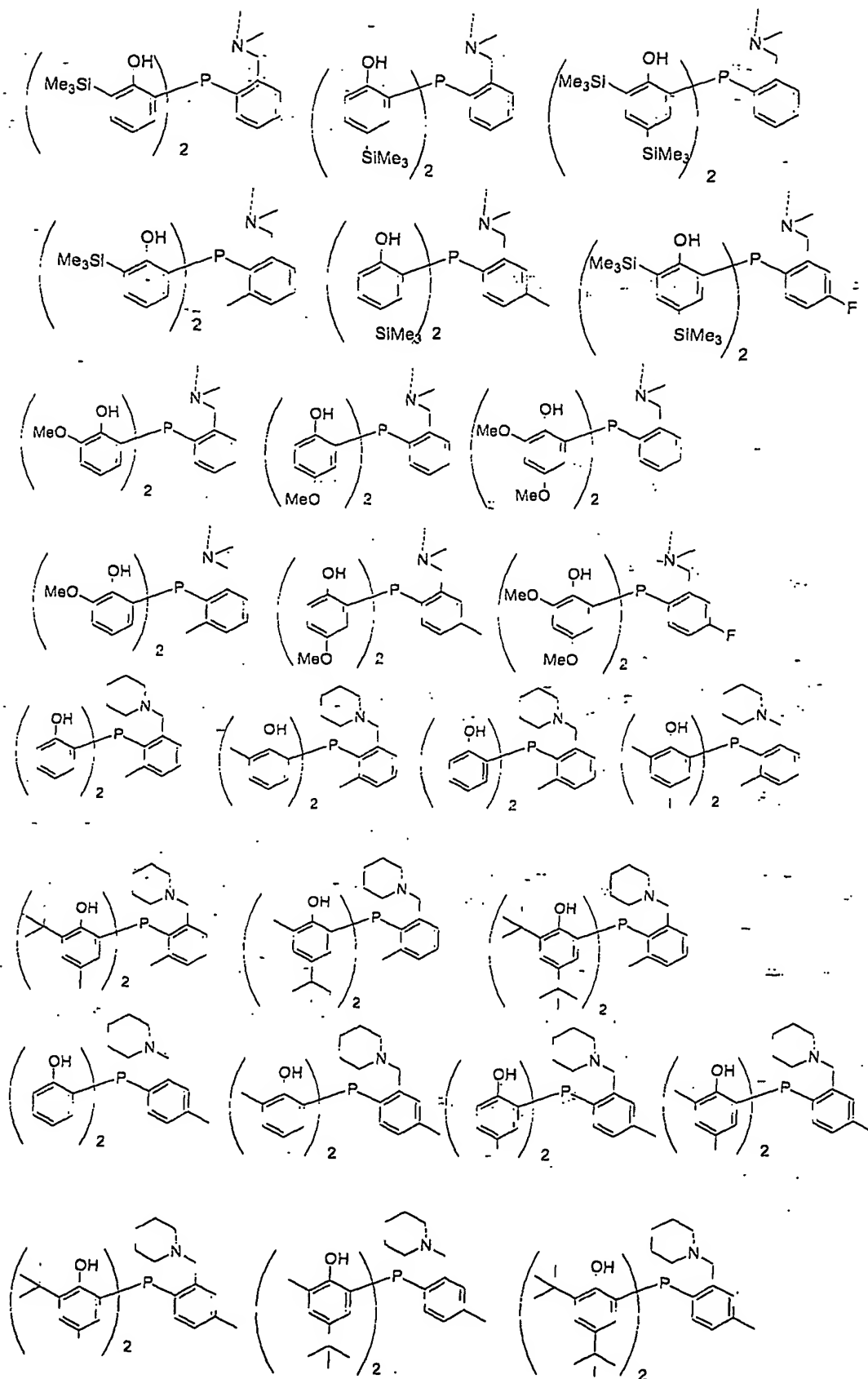
(スキーム中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{21} および G^{11} は、前記と同じ意味を表し、 R^{93} は、置換もしくは無置換のアルキルまたはアラルキル基を表すかあるいは互いに結合して環状アルキレン基等を表す。)

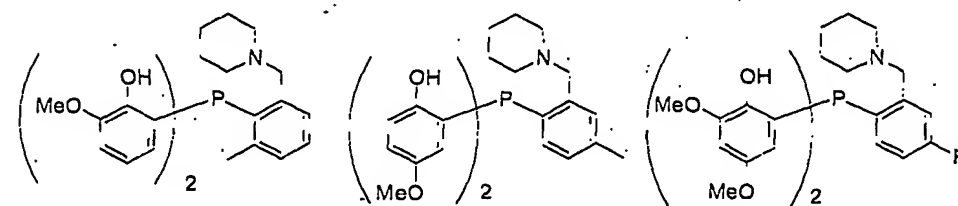
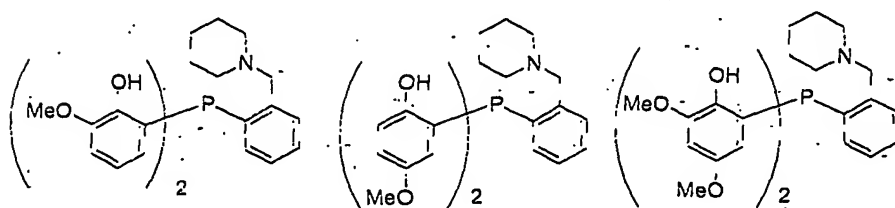
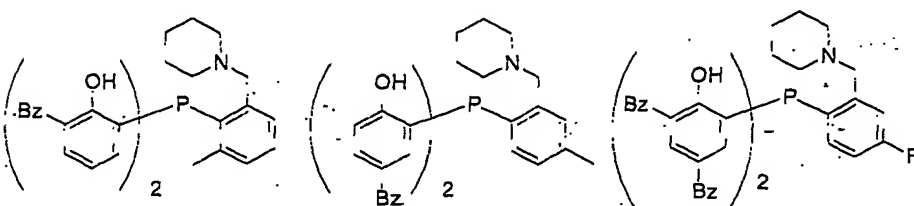
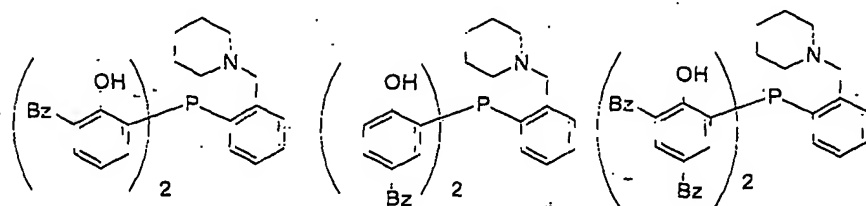
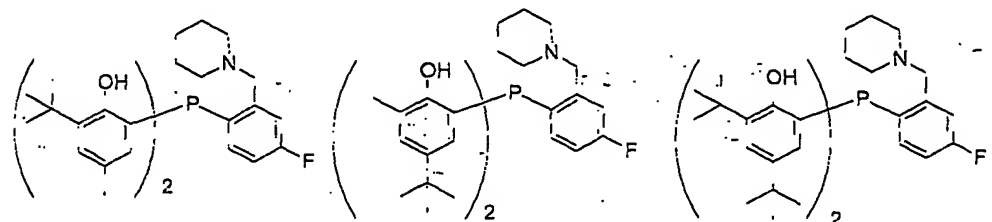
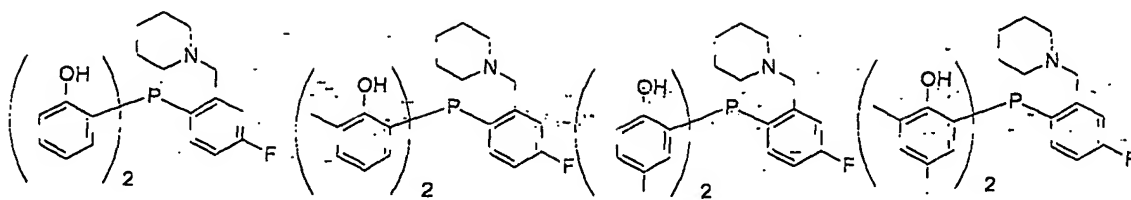
式(1)において G^1 が G^{22} の構造を有する式(22A)の化合物において $A^1=P$ の化合物は、前記のように式(22B)において $A^1=P$ の化合物を $A^1=N$ の化合物と同様に脱保護することにより製造することができる。式(22B)において $A^1=P$ の化合物は、式(22E)において $A^1=P$ の化合物から $A^1=N$ の場合と同様に合成できる。式(22E)において、 $A^1=P$ の化合物は、その前駆体となるホスフィン置換されたハロゲン化アリールは文献公知法(例えば Journal of Praktische Chemie(Leipzig), 330 巻, 674 頁, 1988 年)、例えば、1-(α -クロロメチル)-2-プロモベンゼンにモノ置換ホスフィンを塩基の存在下に反応させる方法により合成できる。

式(1)において G^1 が G^{22} の構造を有する式(22A)の化合物としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

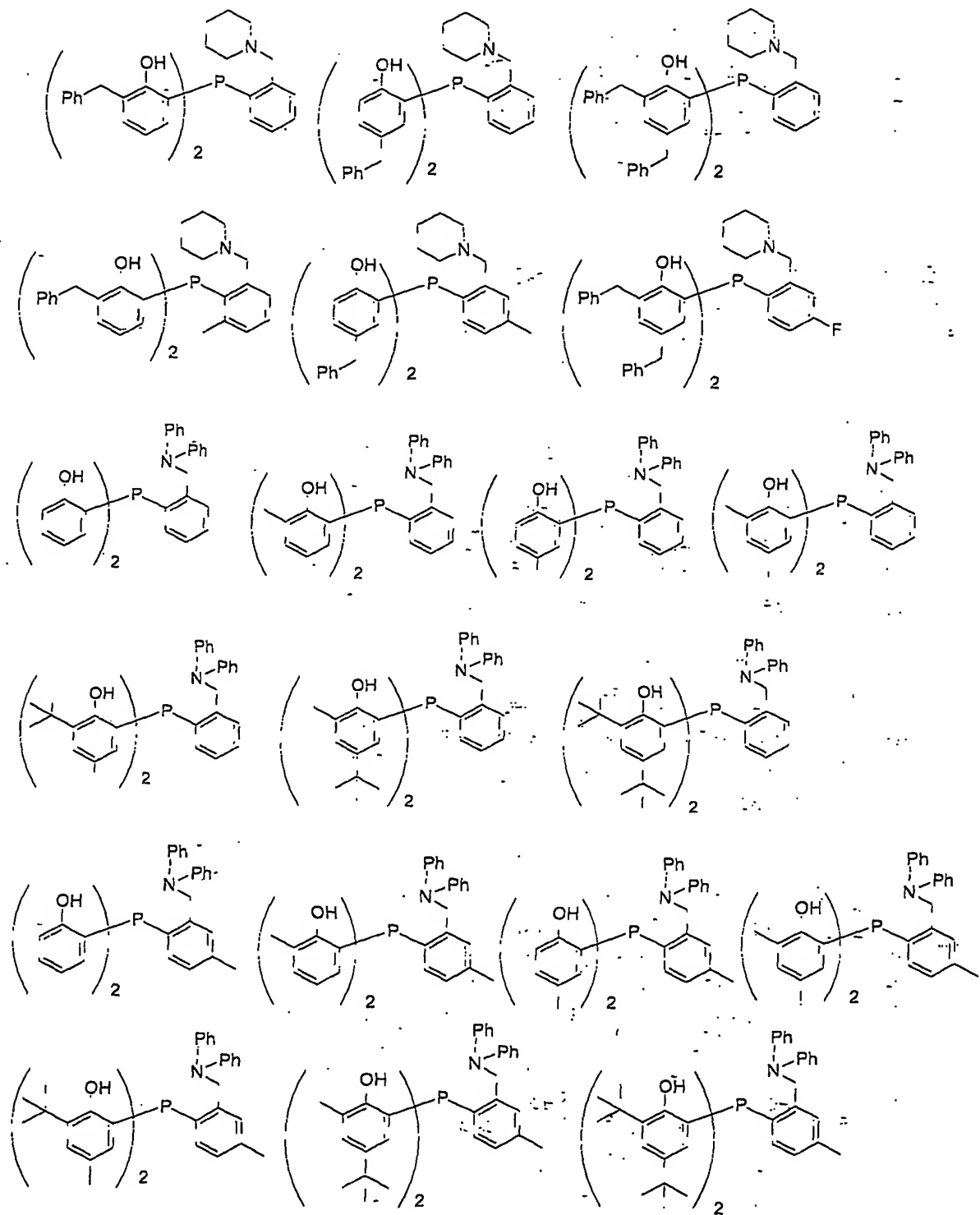




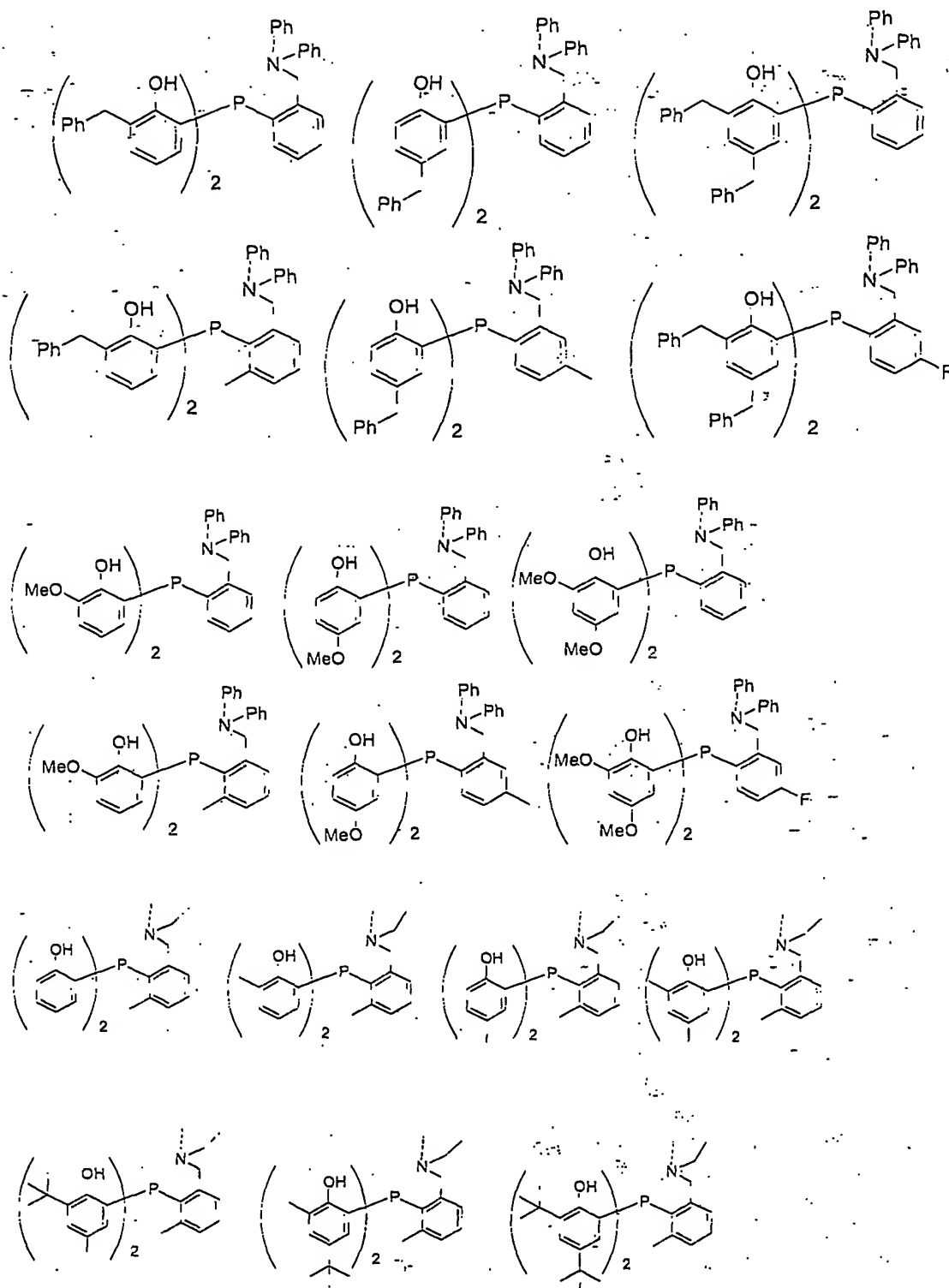


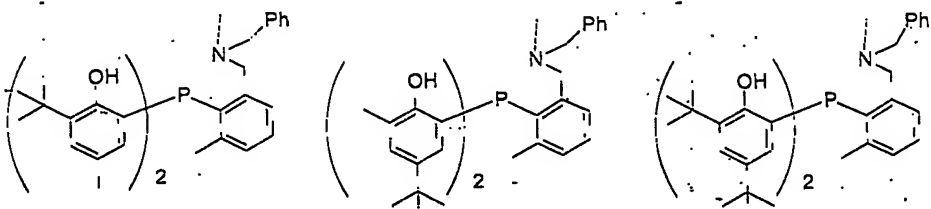
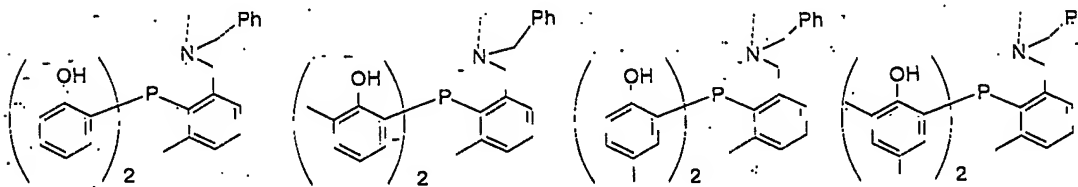
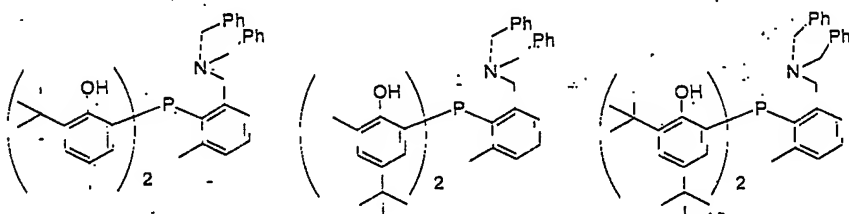
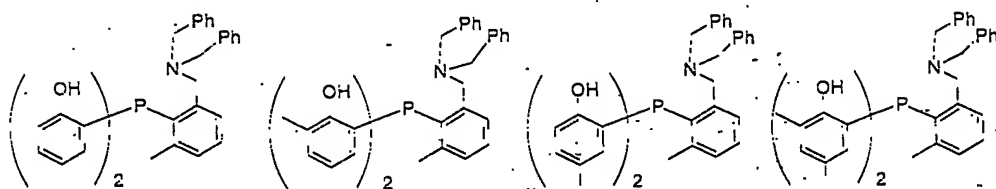
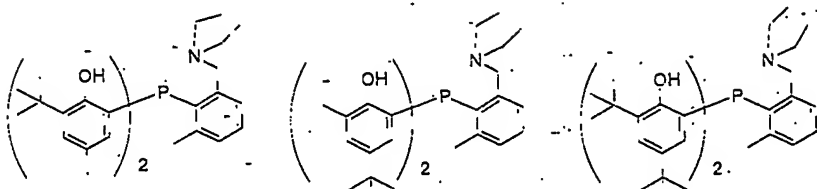
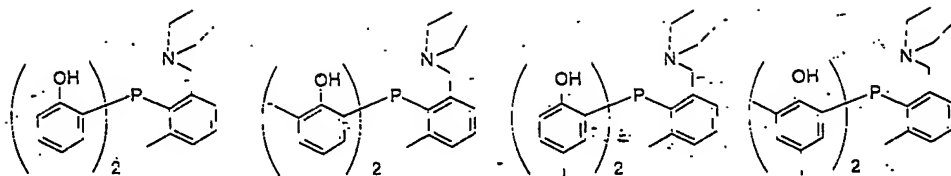


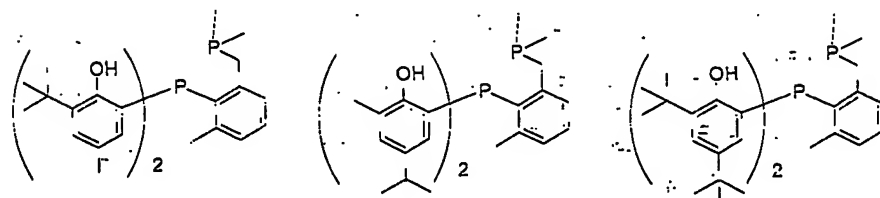
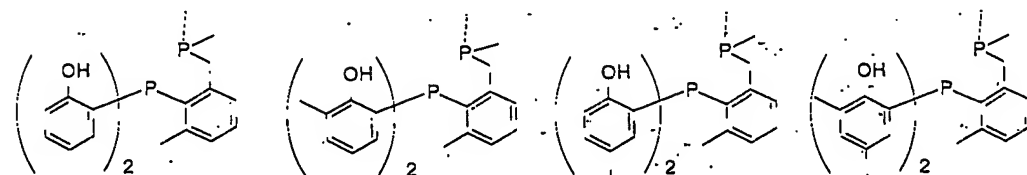
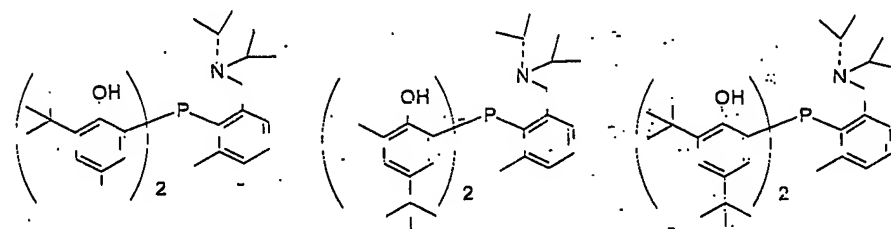
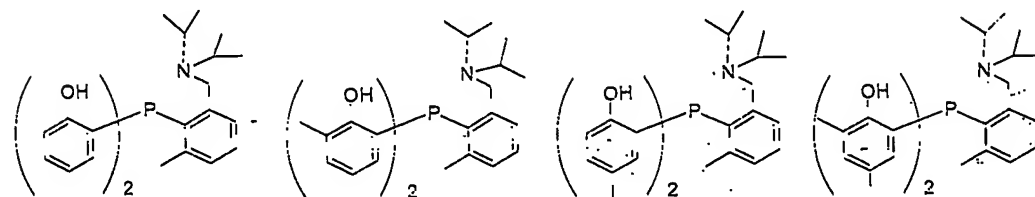
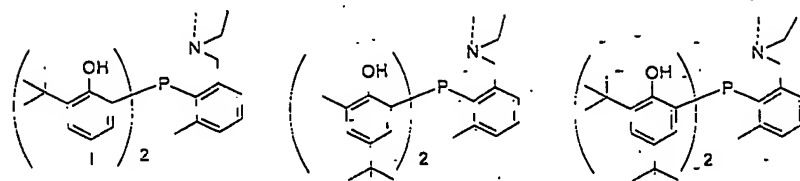
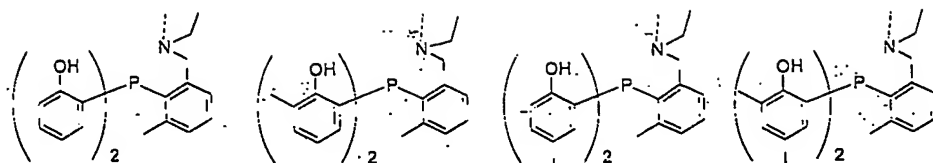
51

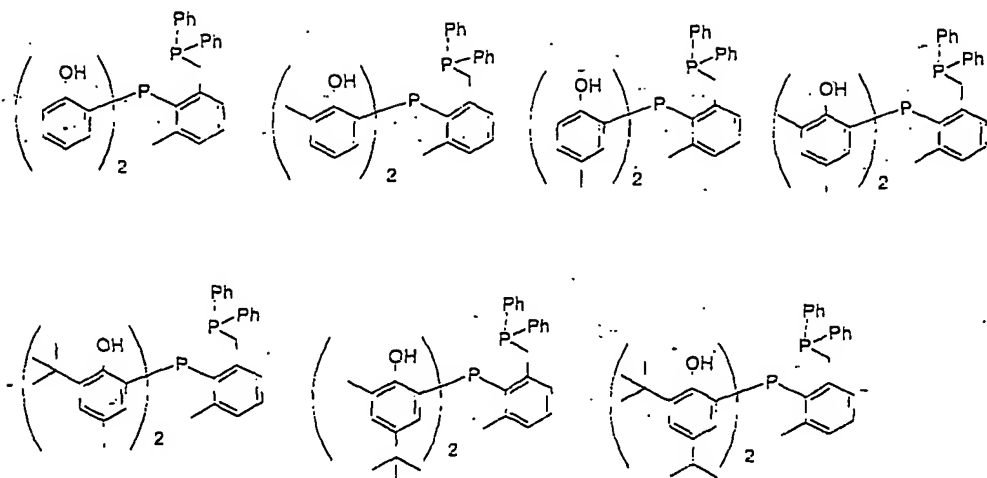


52

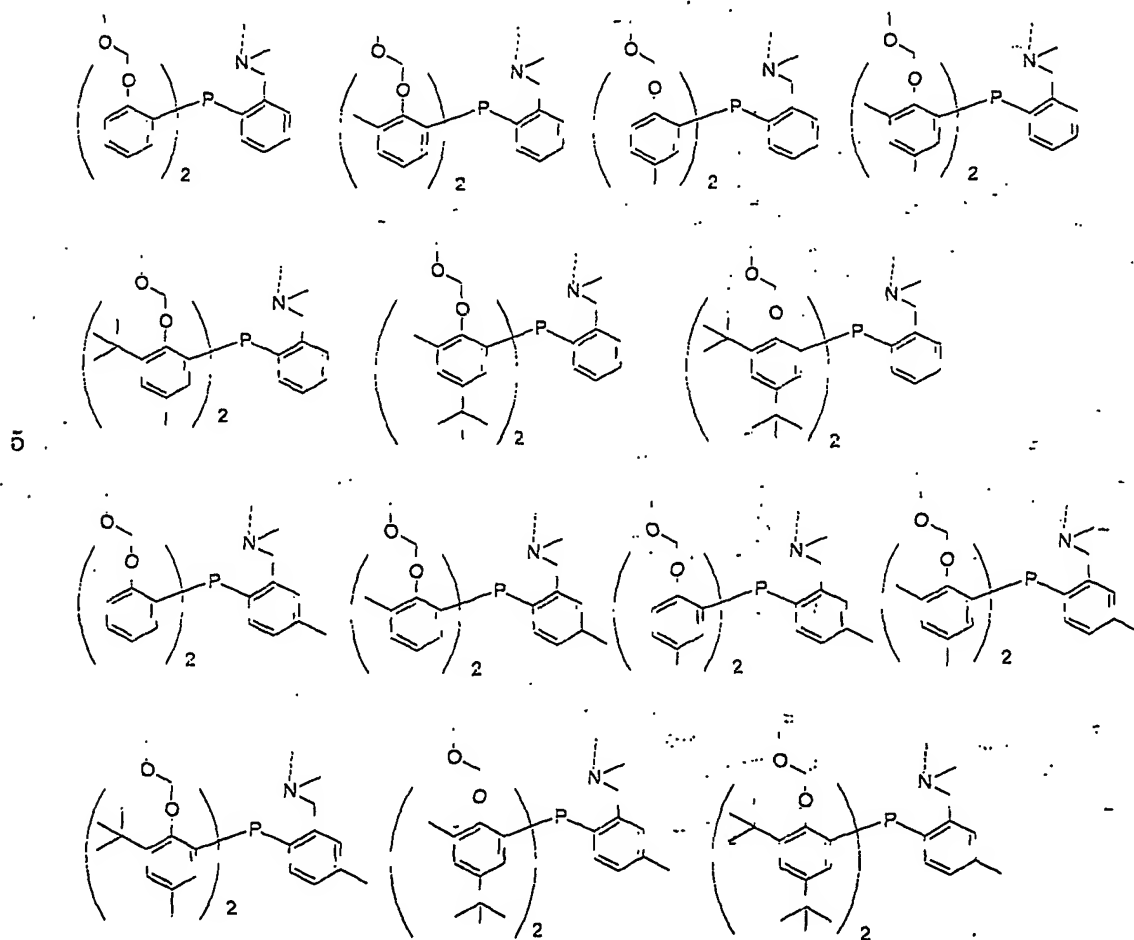


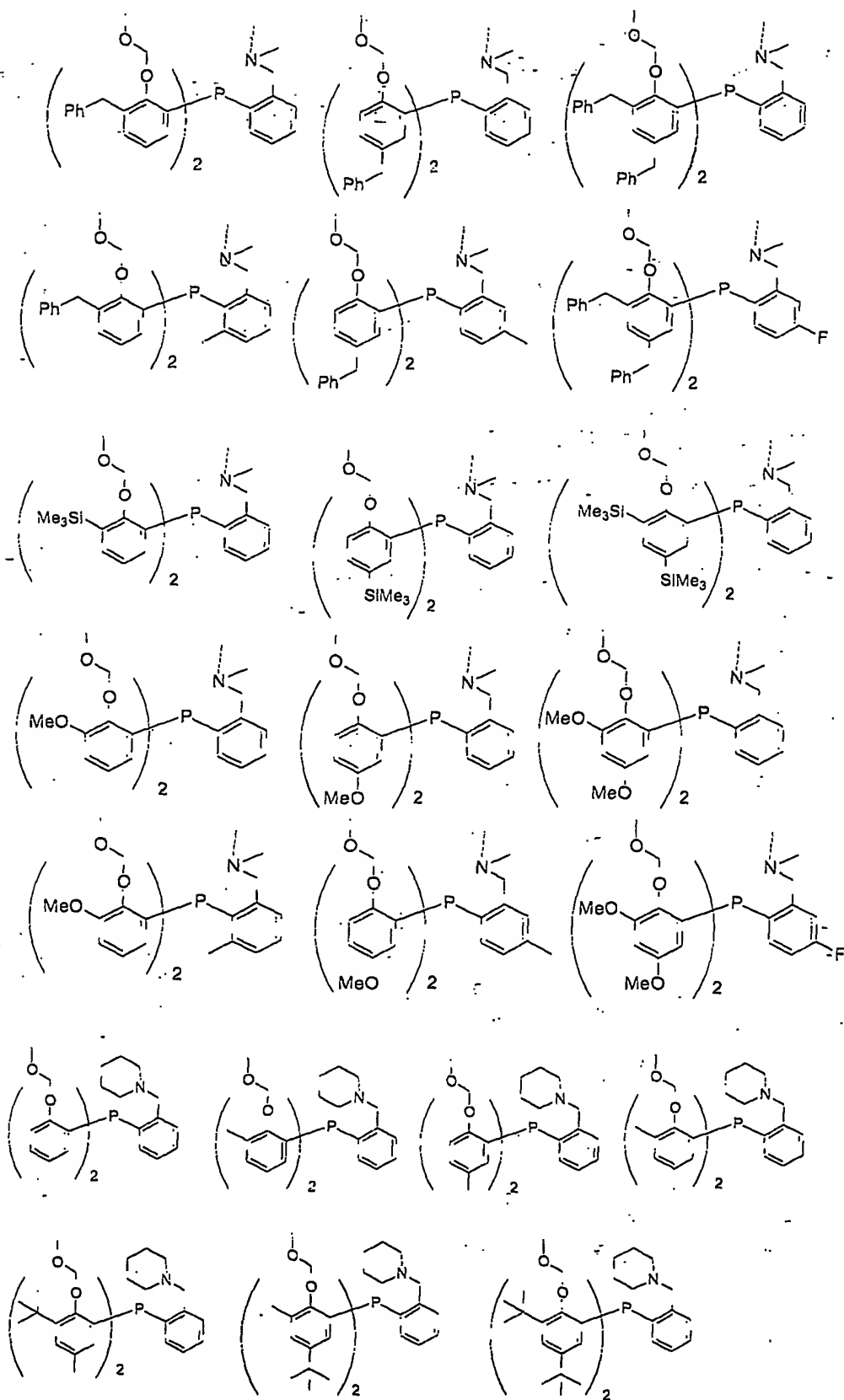




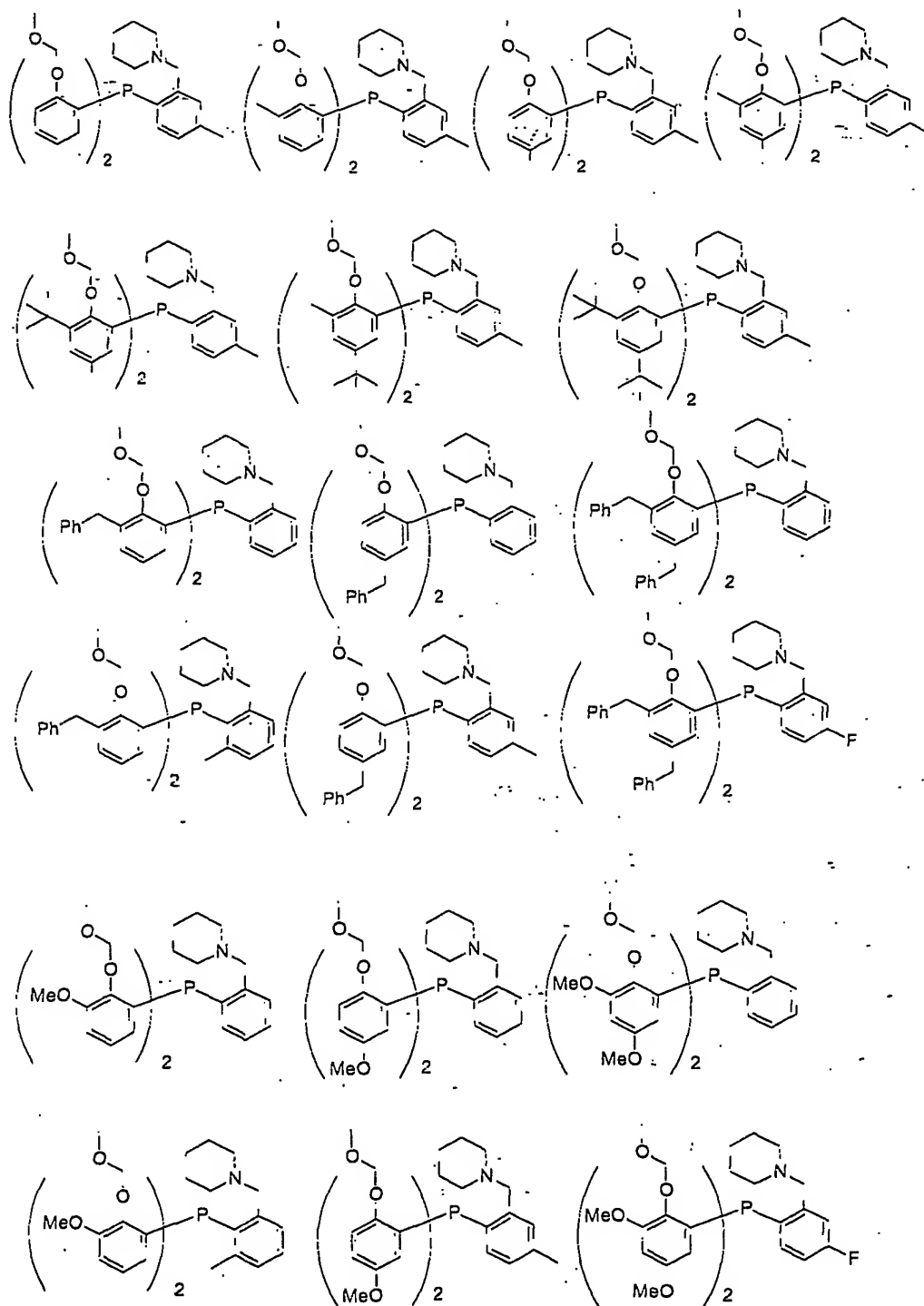


式(22B)で示されるホスフィン化合物もしくは式(1)において G^2 が G^{22} である化合物の具体例としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

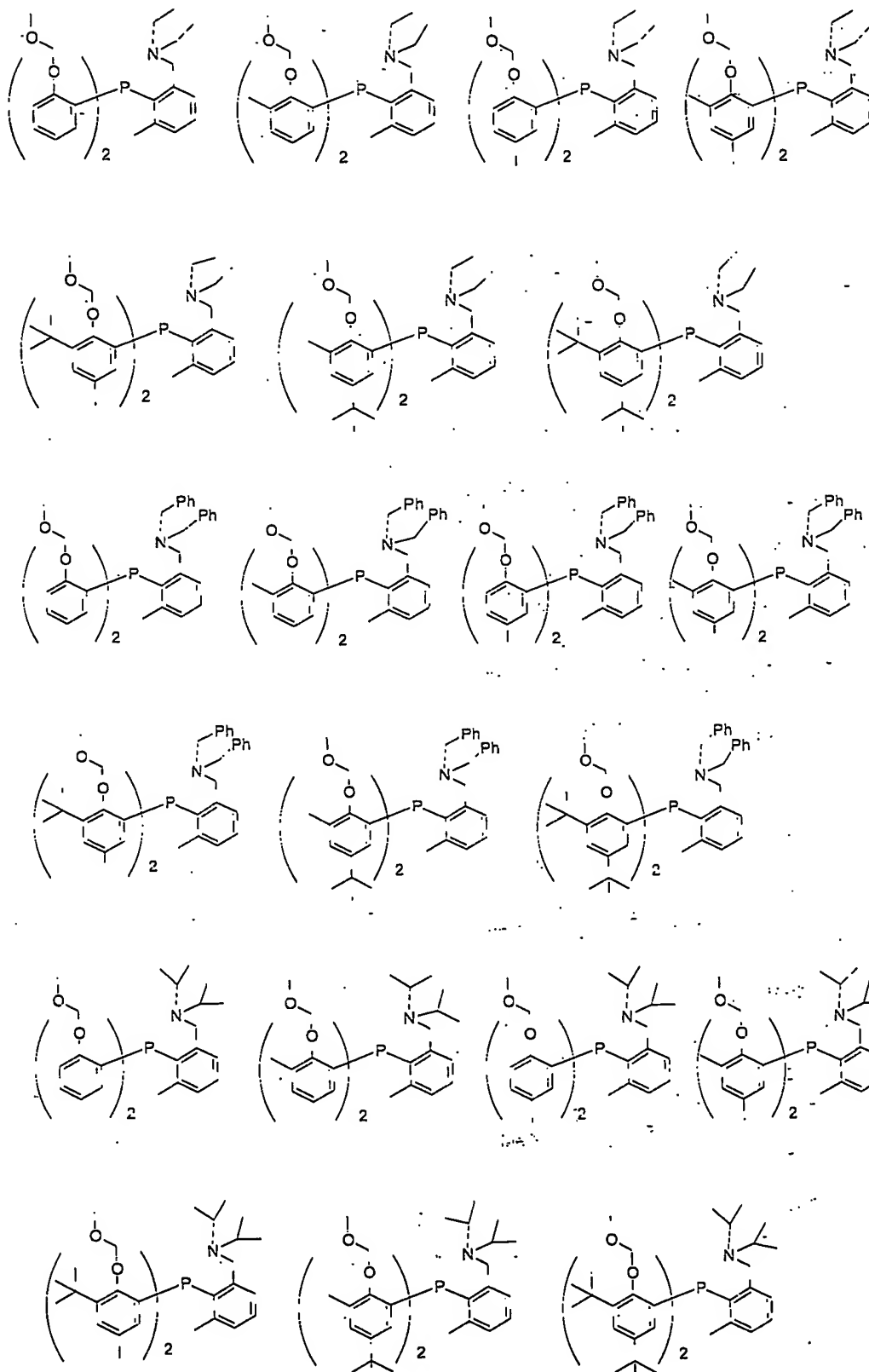




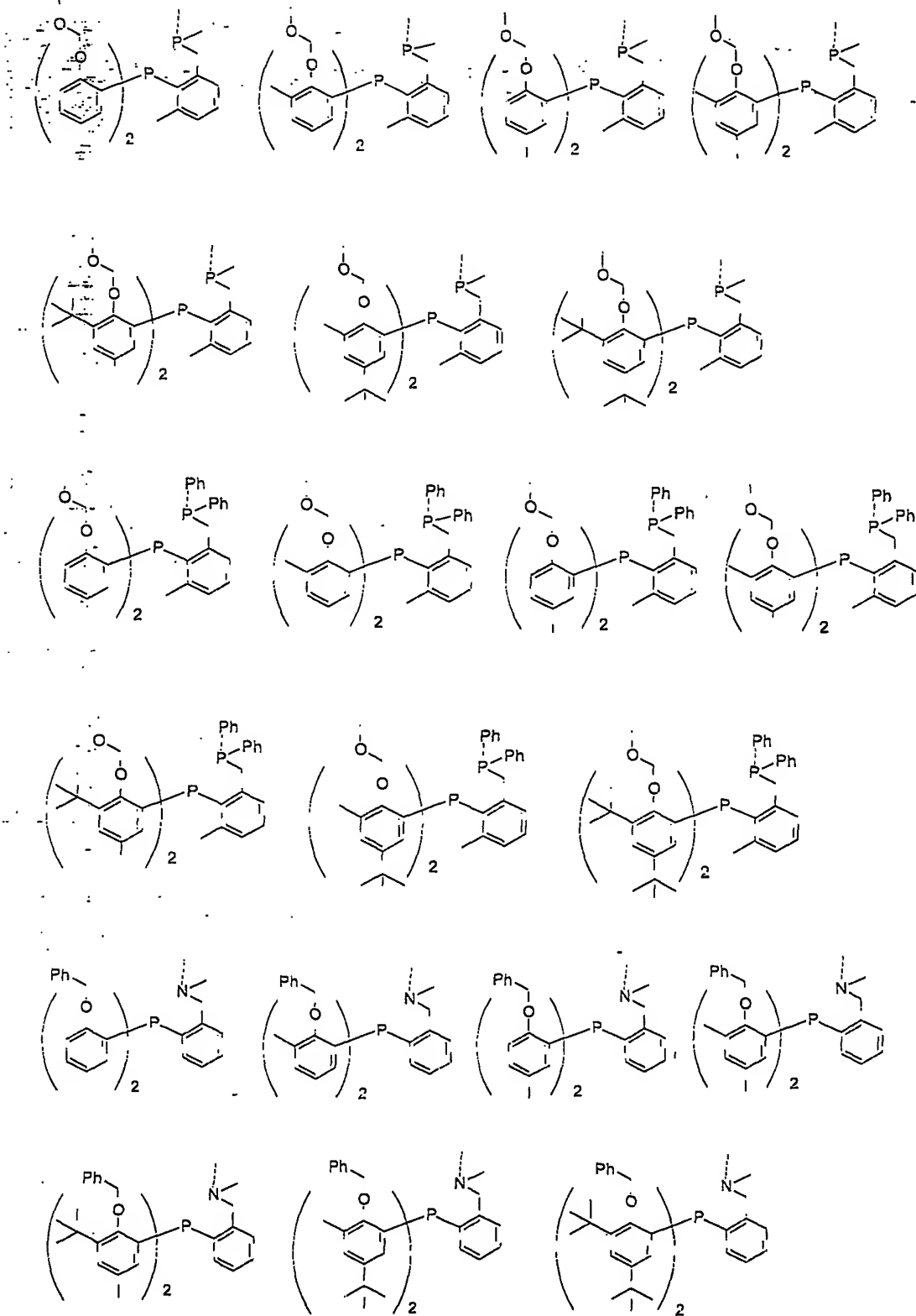
57

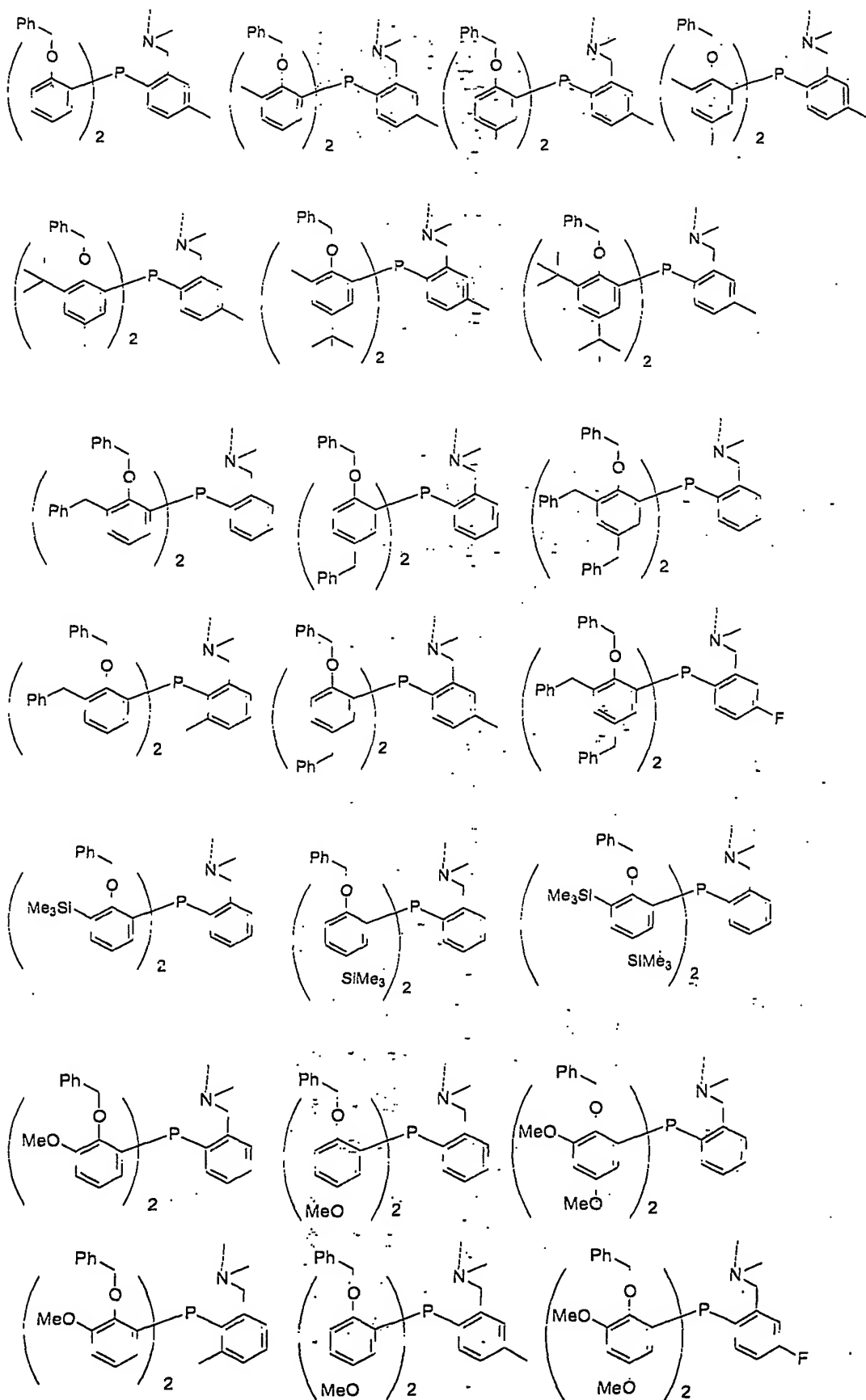


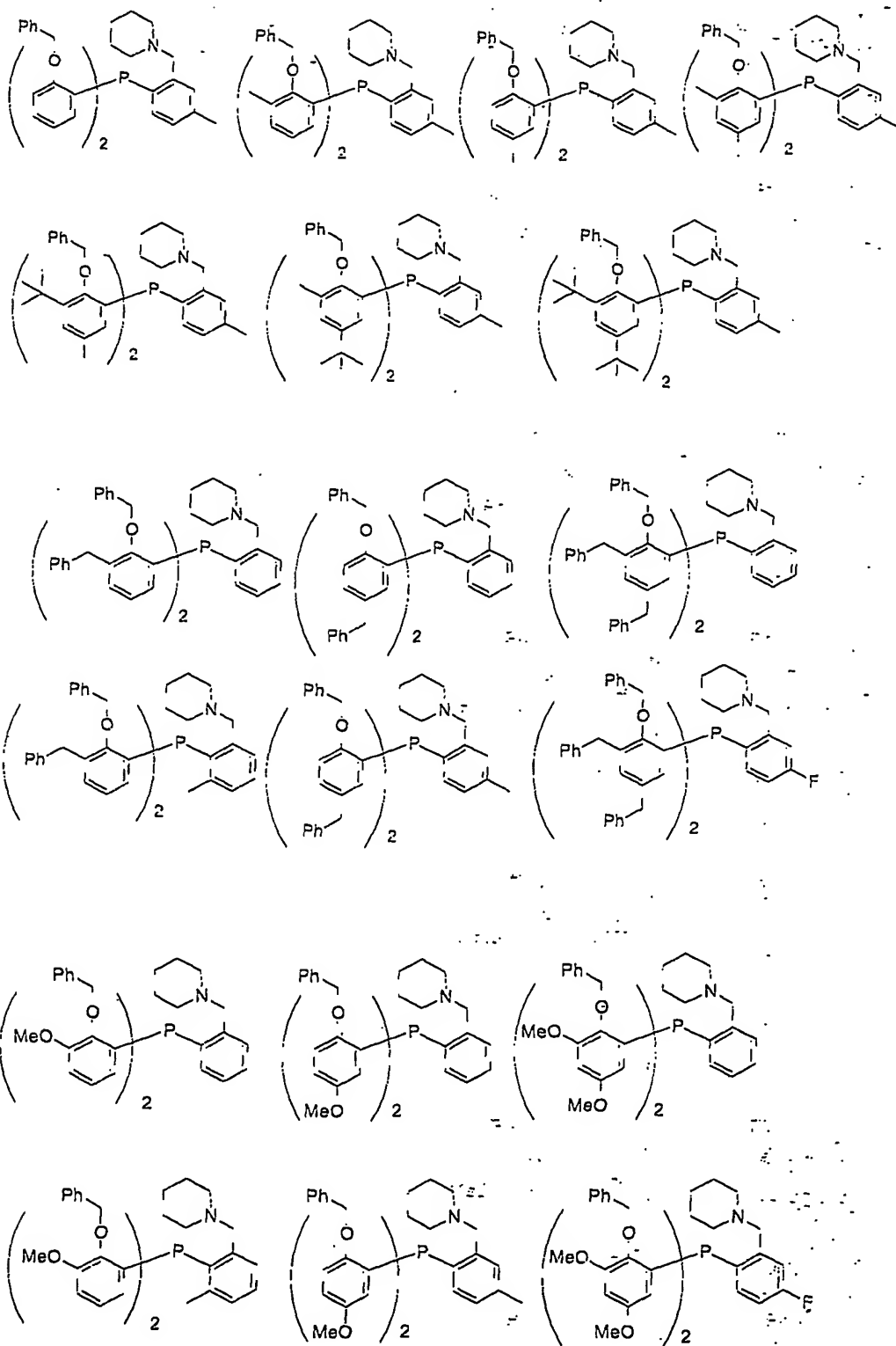
58

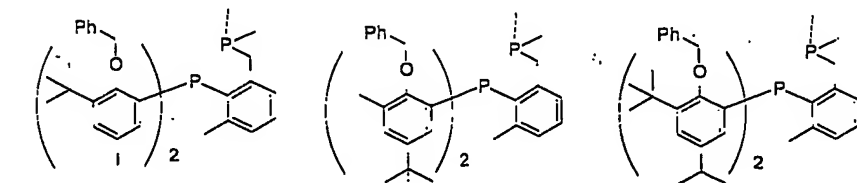
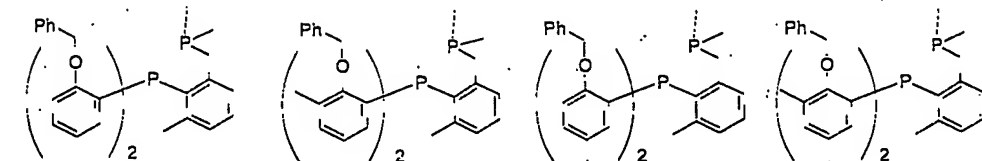
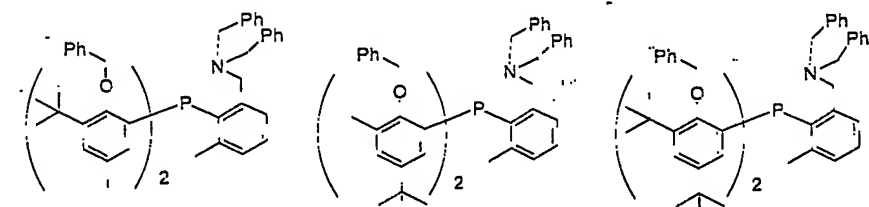
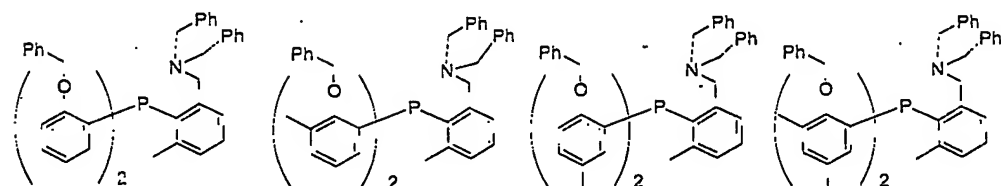
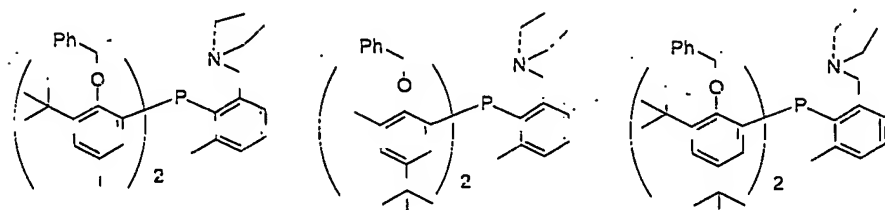
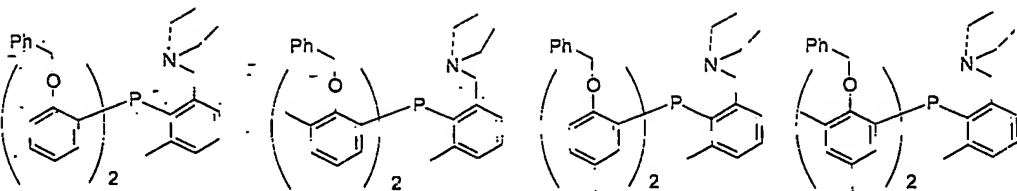


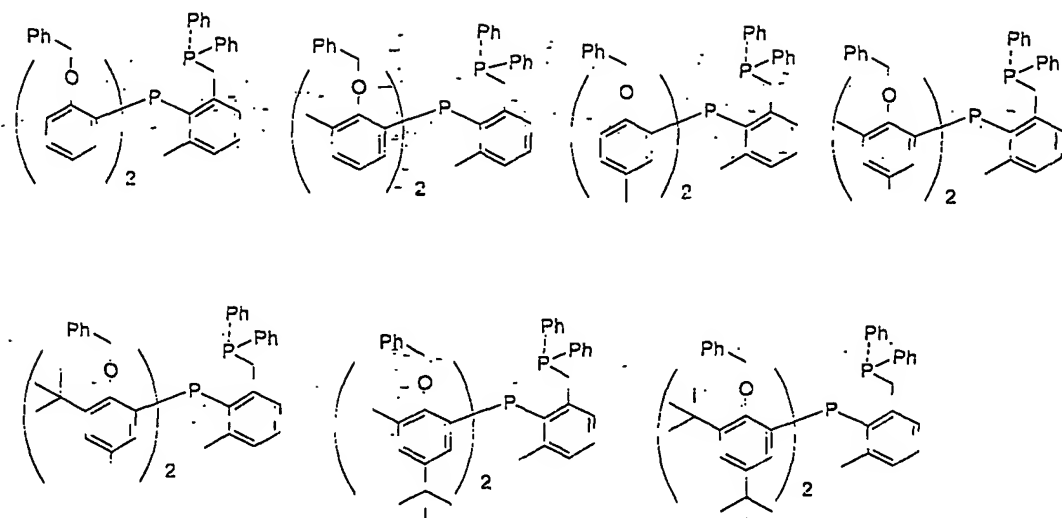
59











式(22B)で示されるホスフィン化合物は、式(22C)で示されるホスフィンジハライドと式(22D)で示される金属アリールとを反応させることにより製造することができる。

式(22B)で示されるホスフィンジハライドと式(22C)で示される金属アリールの反応モル比は、特に限定されないが、1:2から1:5の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:2から1:2.5の範囲である。

式(22C)における X^2 のハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子が挙げられる。

式(22D)で示されるDにおけるアルカリ金属、アルカリ土類金属の具体例としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子等が挙げられ、好ましくはリチウム原子、マグネシウム原子が挙げられる。

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(22D)で示される金属アリール1重量部に対して通常1~200重量部、好ましくは3~50重量部の範囲である。

本反応は通常、式(22D)で示される金属アリールに式(22C)で示されるホスフィンジハライドを加えることによって行うことができる。反応温度は、通常、 -100°C 以上溶媒の沸点以下、好ましくは、 -80°C ~ 100°C の範囲である。

得られた反応混合物から通常の方法、例えば不溶物を濾過することで除去し、溶媒を留去するなどの方法により、式(22B)で示されるホスフィン化合物を得ることができる。また必

要に応じてシリカゲルカラムクロマトグラフィーなどの方法により精製される。

式(22C)で示されるホスフィンジハライドは、式 $P(X^2)_3$

(X^2 はハロゲン原子を示す。)

で示される三ハロゲン化リンと金属アリール化合物との反応により製造される。

- 5 例えば、式(22E)で示される金属アリール化合物と三ハロゲン化リンとを反応させることにより製造することができる。

式(22E)で示される金属アリール化合物と三ハロゲン化リンの反応モル比は、特に限定されないが、1:1から1:5の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:1から1:2.5の範囲である。

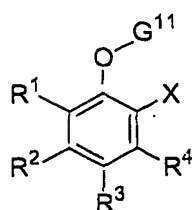
- 10 反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(22E)で示される金属アリール化合物に対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

- 15 本反応は通常、式(22E)で示される金属アリール化合物に三ハロゲン化リンを加えることによって行うことができる。反応温度は、通常-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-80℃~100℃の範囲である。

得られた反応混合物から通常の方法、例えば不溶物を濾過することで除去し、溶媒を留去するなどの方法により、式(22C)で示されるホスフィンジハライドを得ることができる。また

- 20 た必要により蒸留などの方法により精製することができる。

式(22D)で示される金属アリールは、式(22F)



(22F)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および G^{11} はそれぞれ前記と同じ意味を表し、 X は、水素原子またはハロゲン原子を示す。)

- 25 で示される有機化合物と、例えば、 X が水素の場合は、リチウム化剤と、 X がハロゲン原子の場合はリチウム化剤もしくはマグネシウム金属等を反応させることにより製造することができる。式(22F)で示される有機化合物とリチウム化剤、マグネシウム金属等の反応モル比

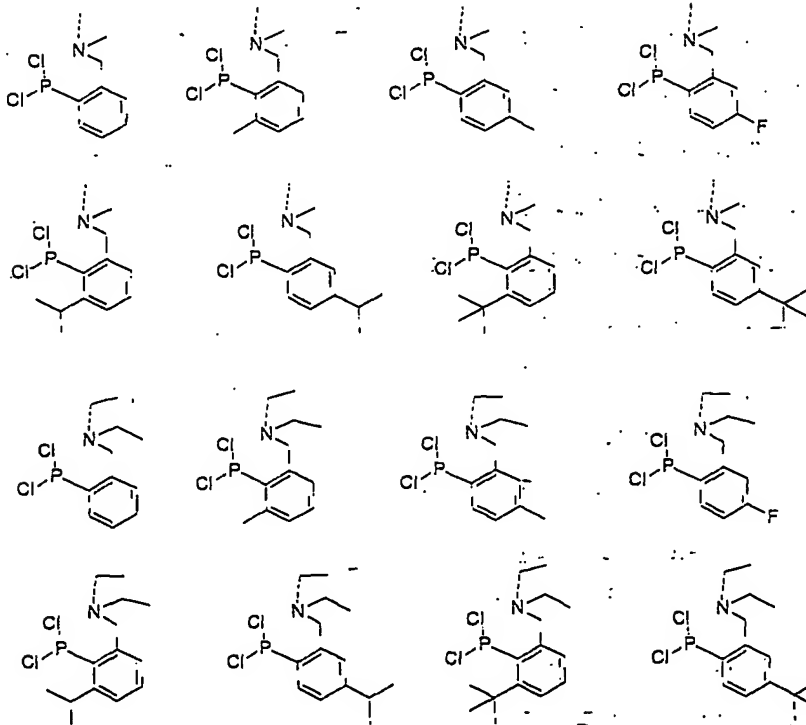
は、特に限定されないが、1 : 1 から 1 : 5 の範囲が好ましく、さらに好ましくは 1 : 1 から 1 : 2.5 の範囲である。かかるリチウム化剤としては、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが挙げられ、好ましくは *n*-ブチルリチウムが挙げられる。

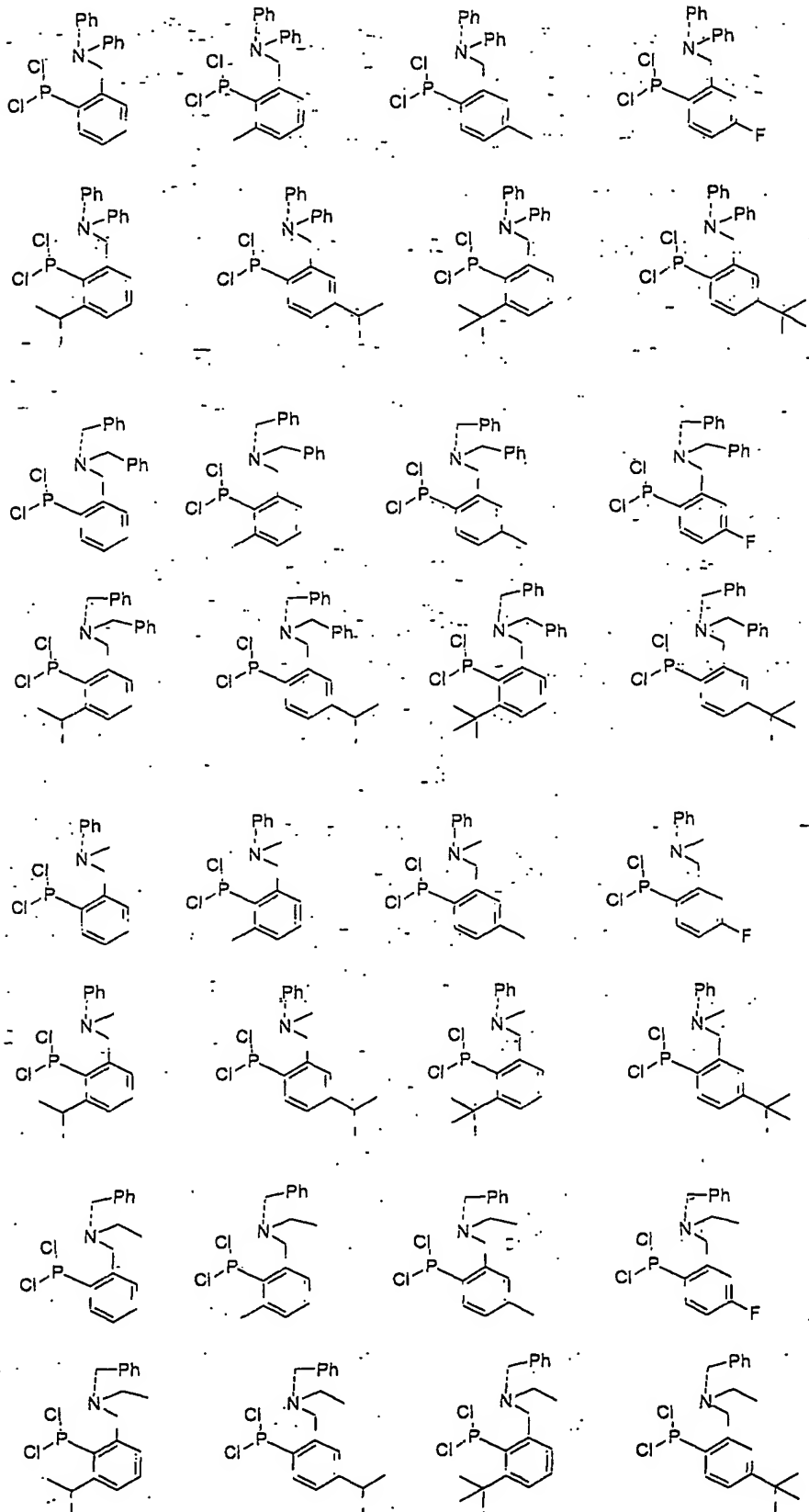
- 5 反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(22F)で示される有機化合物に対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

- 10 本反応は通常、式(22F)で示される有機化合物に例えばリチウム化剤を加えることによって行うことができる。反応温度は、通常-10.0℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-8.0℃~10.0℃の範囲である。

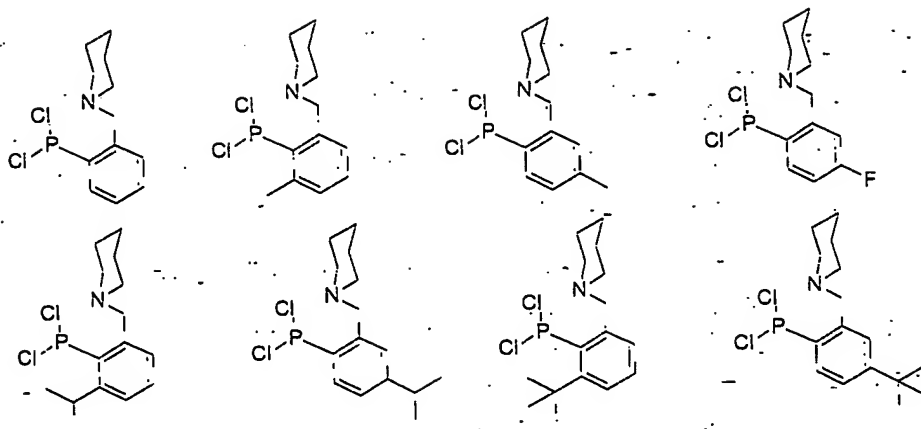
式(22C)で示されるホスフィンジハライドの具体例として、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

15



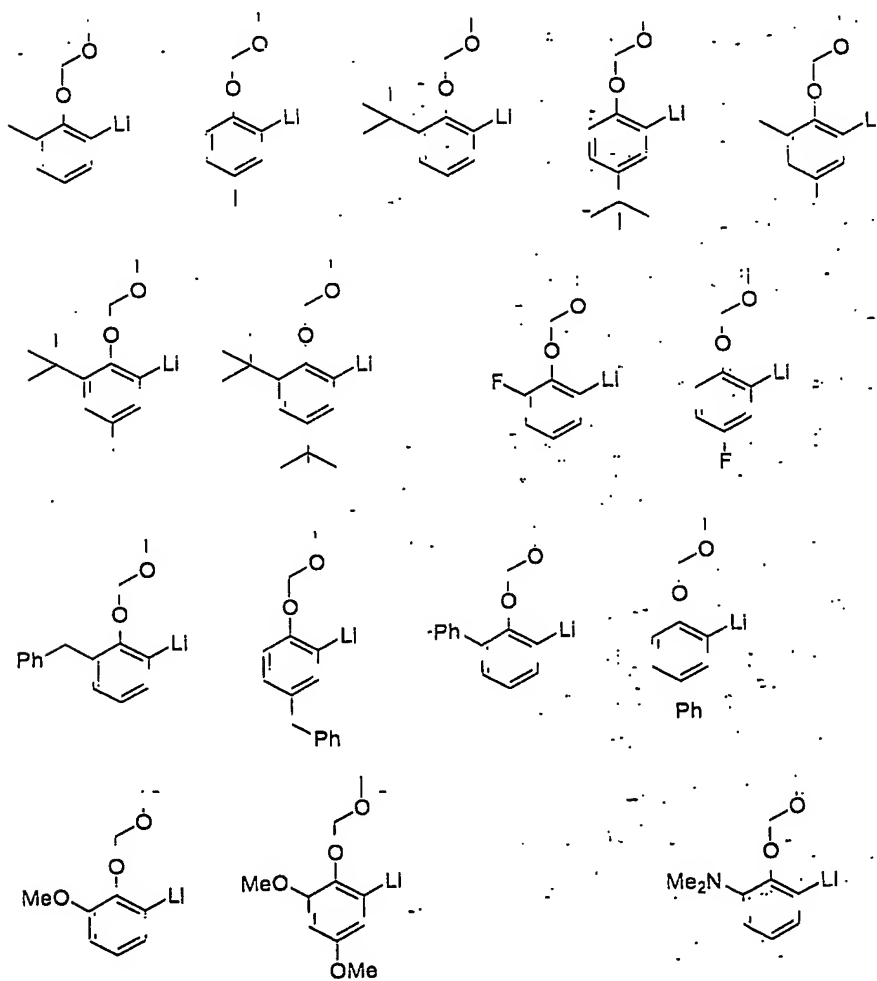


67

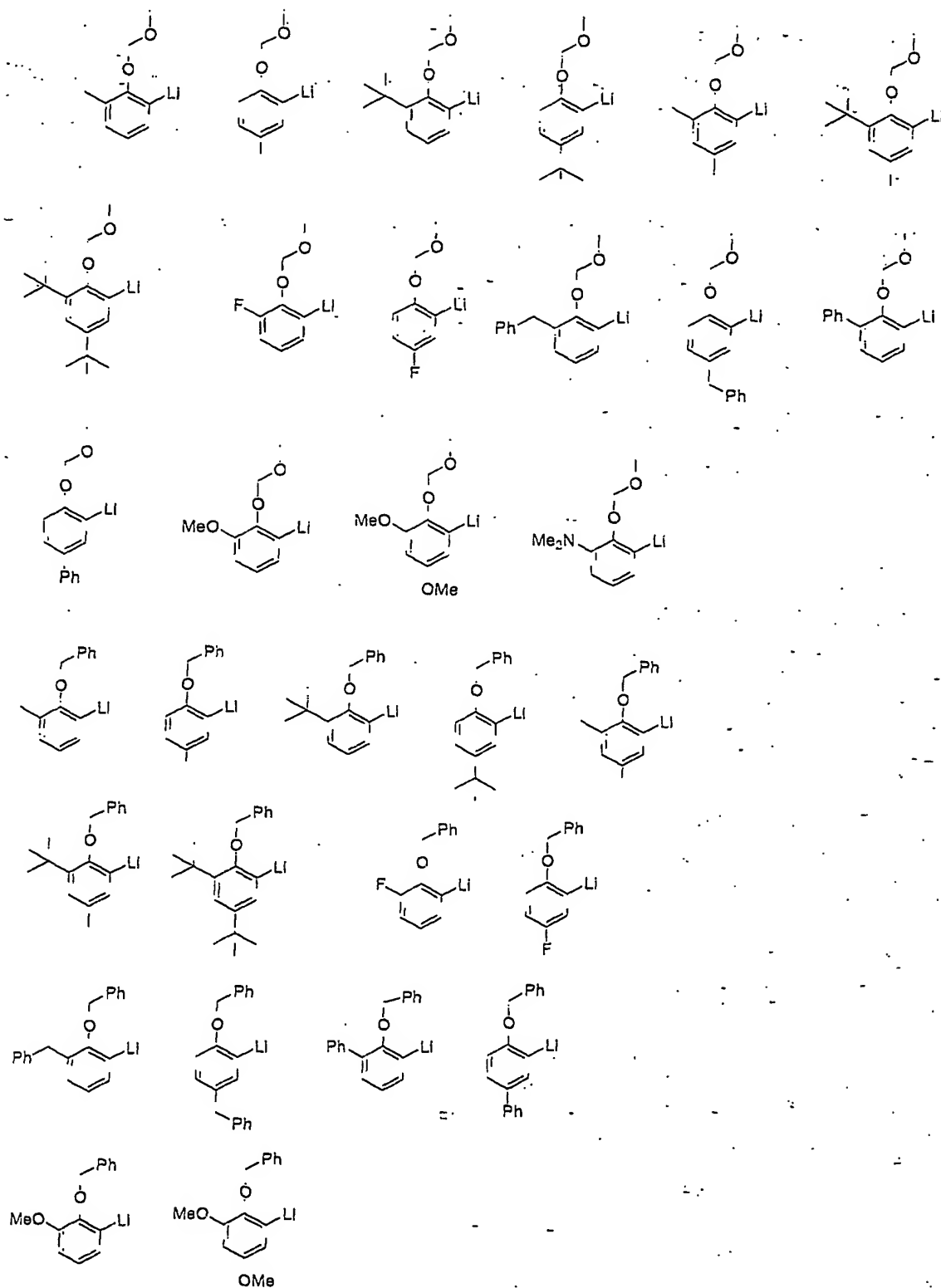


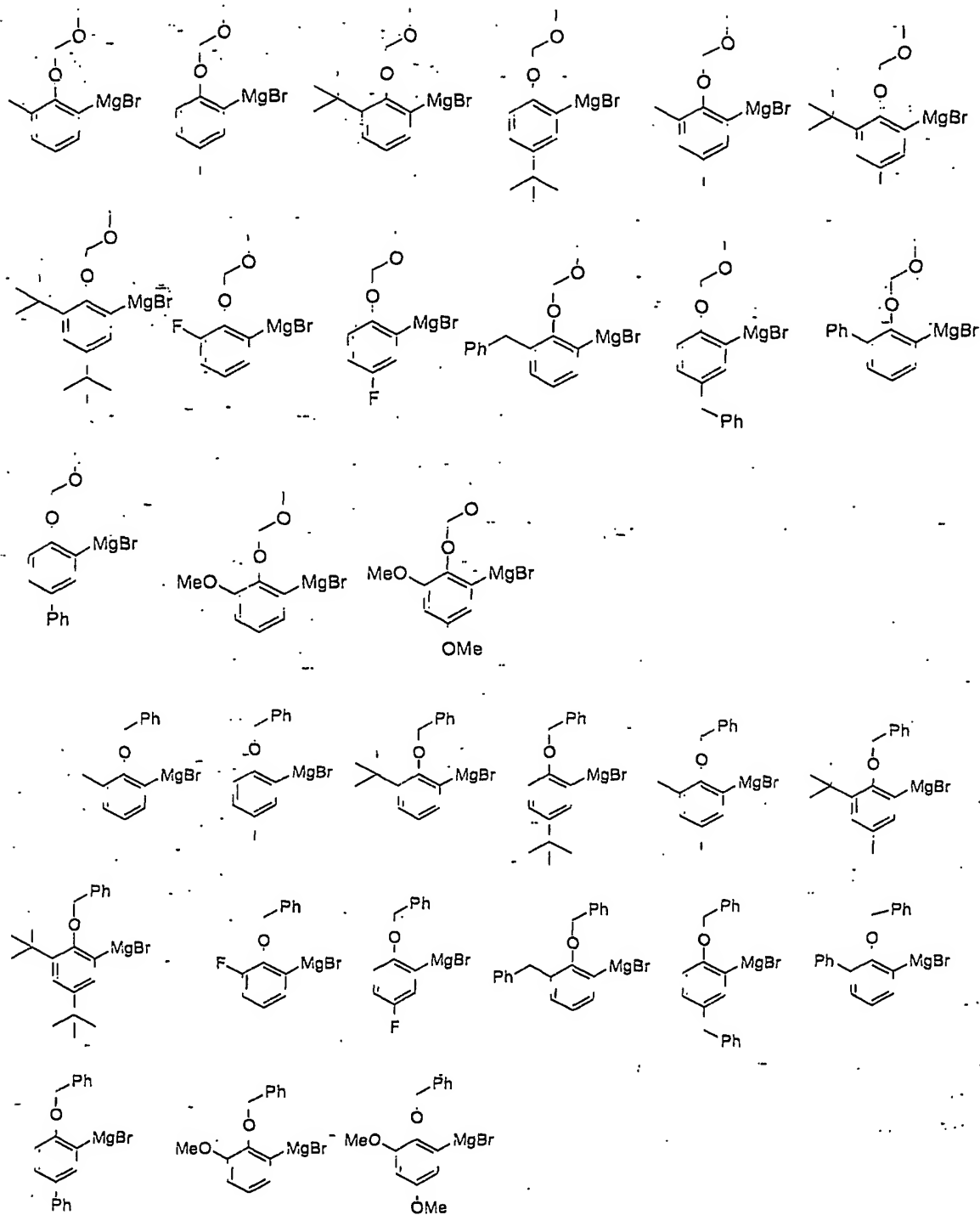
などが挙げられ、塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子に置換した化合物も挙げられる。

式(22D)で示される金属アリールの具体例として、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

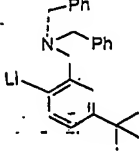
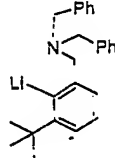
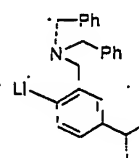
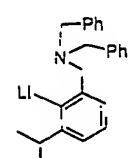
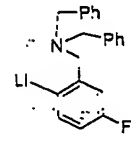
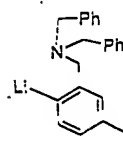
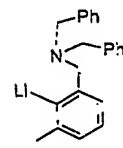
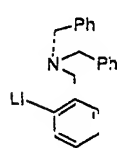
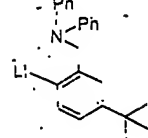
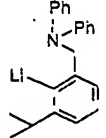
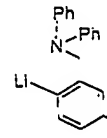
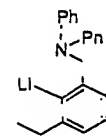
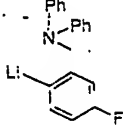
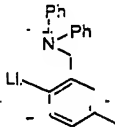
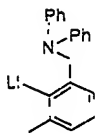
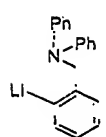
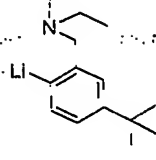
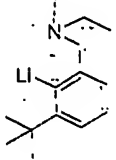
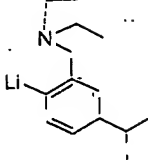
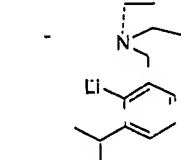
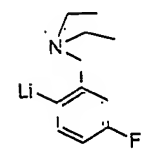
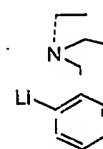
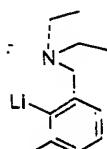
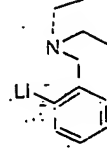
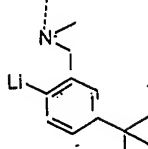
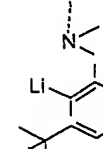
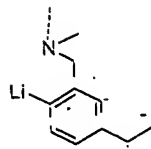
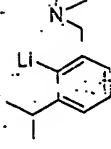
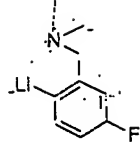
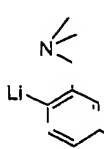
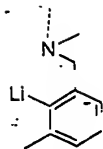
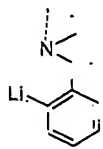


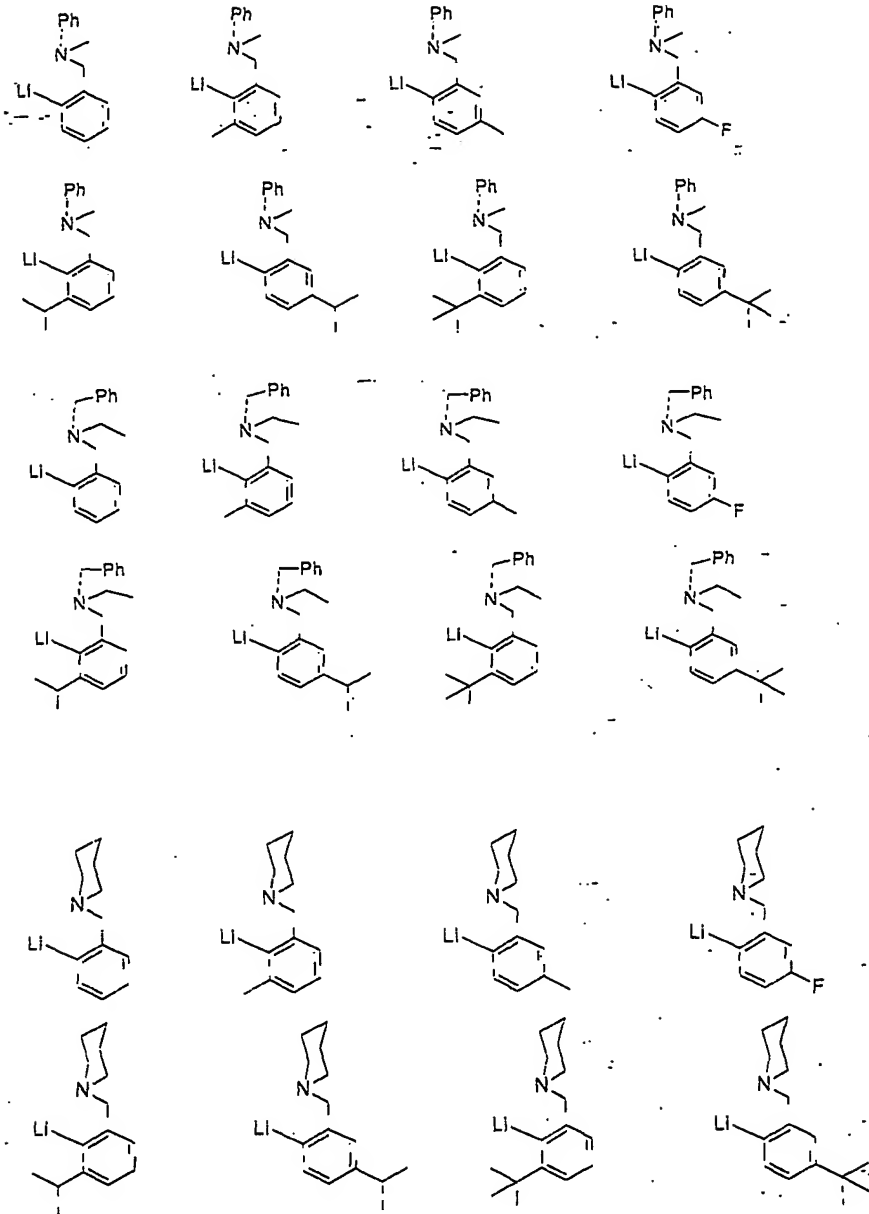
68



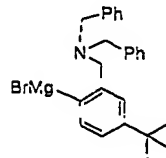
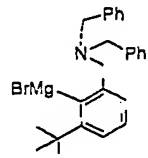
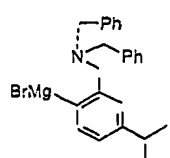
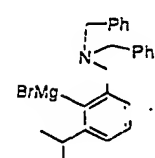
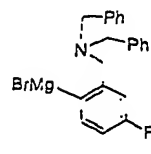
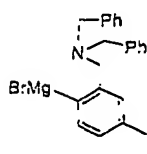
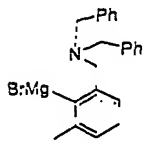
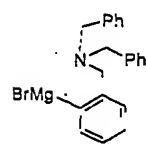
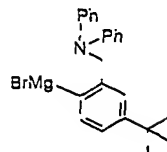
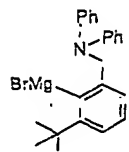
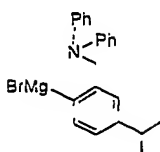
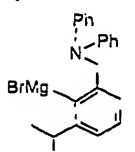
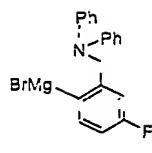
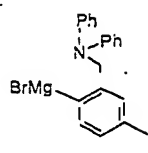
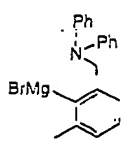
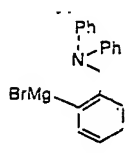
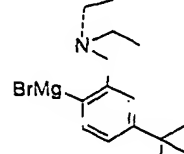
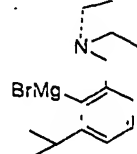
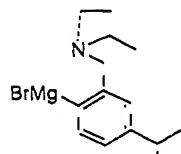
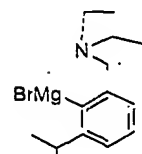
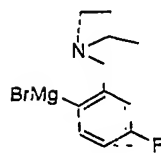
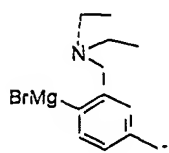
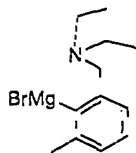
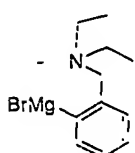
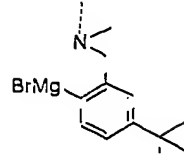
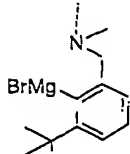
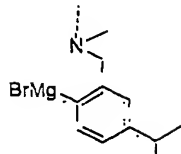
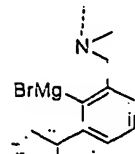
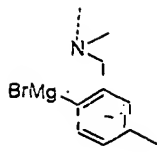
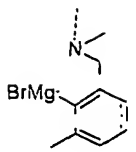
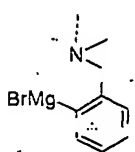


5. 式(22E)で示される金属アリール化合物の具体例として、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

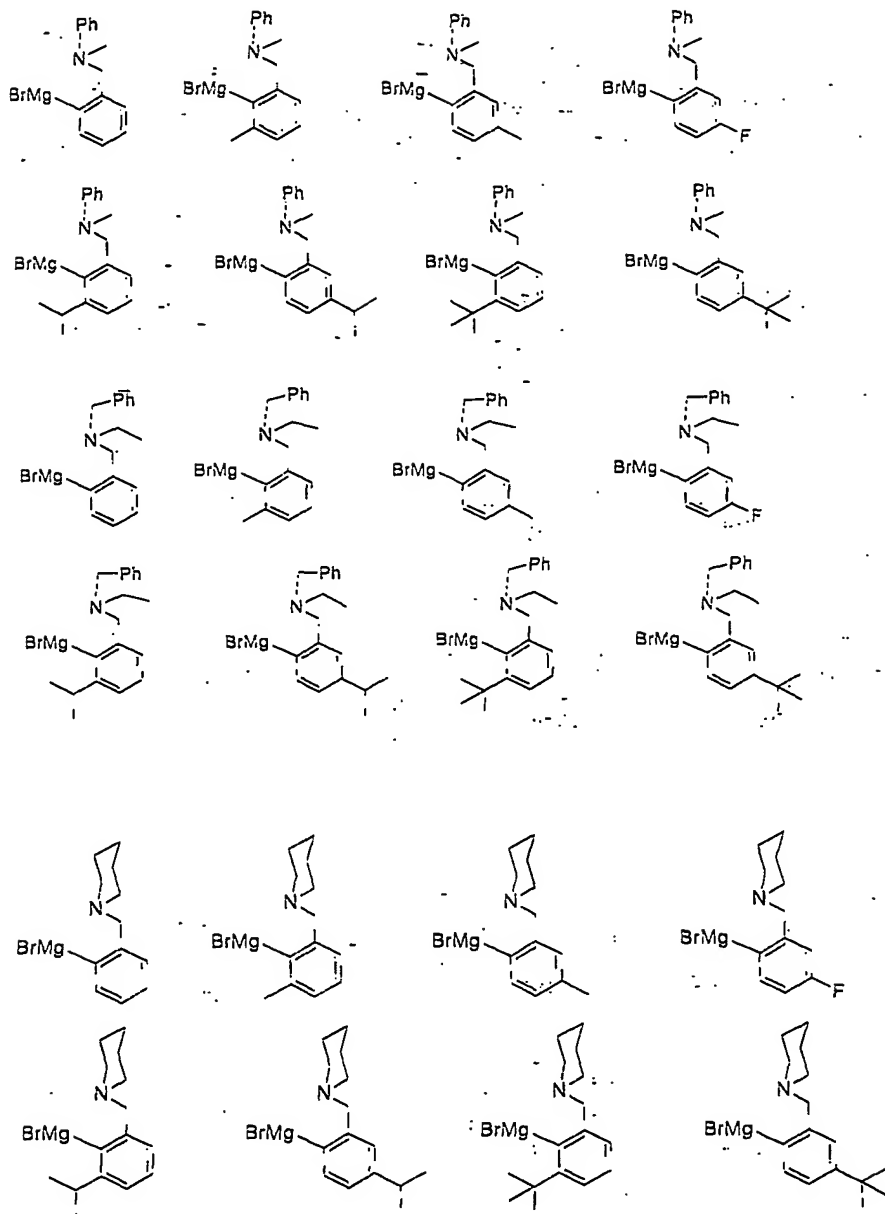




72

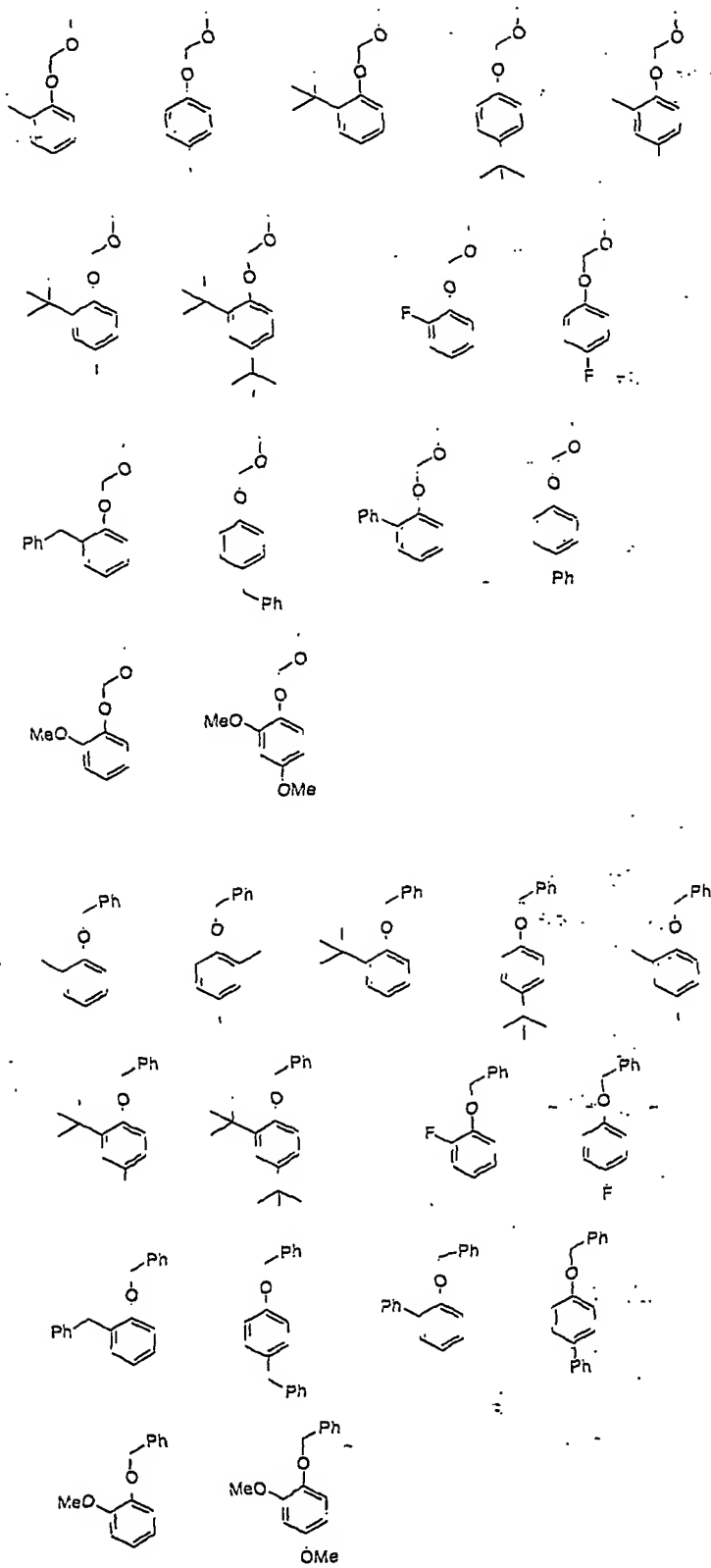


73

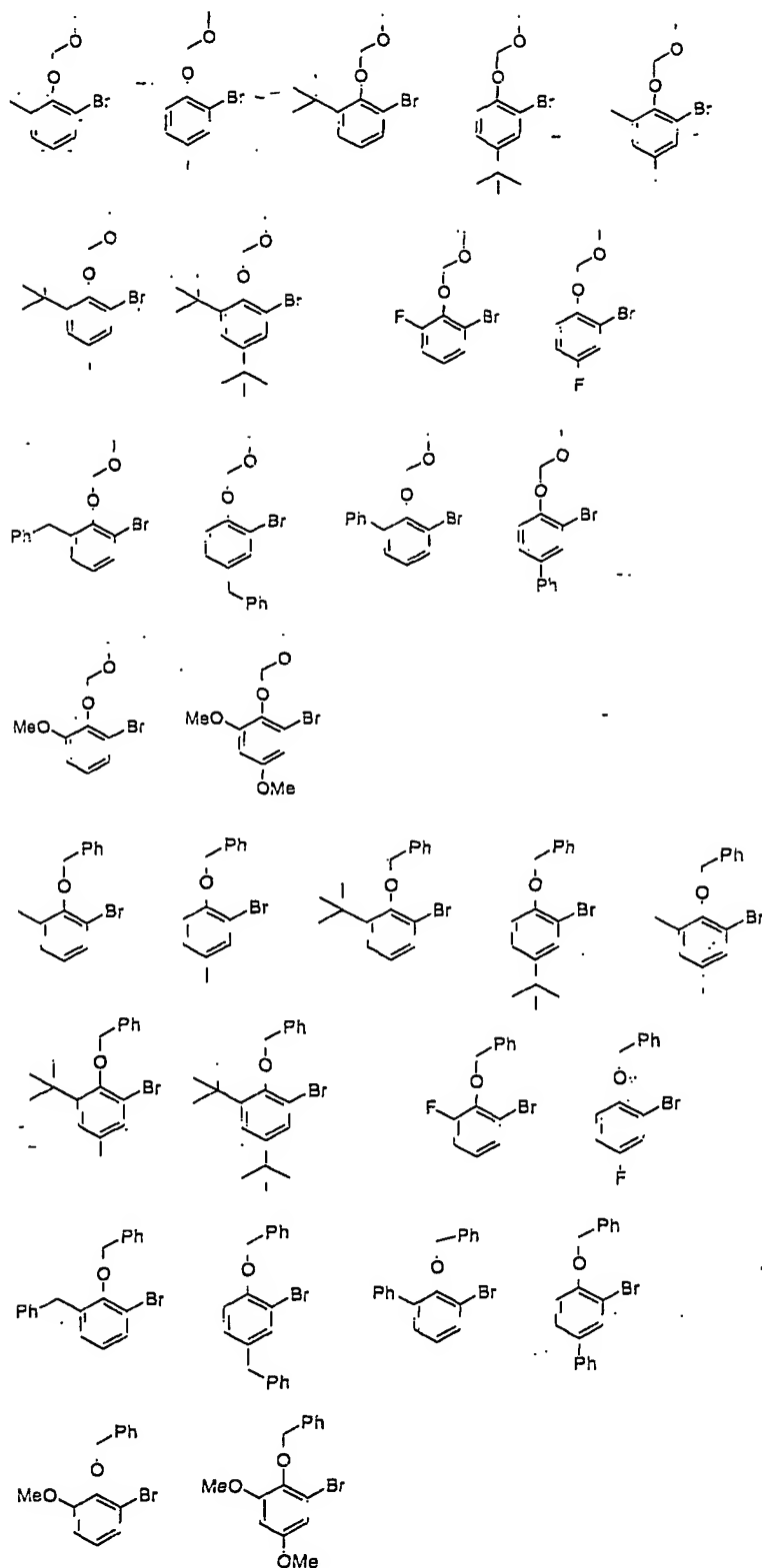


式(22E)で示される化合物の原料としては具体的には、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

74



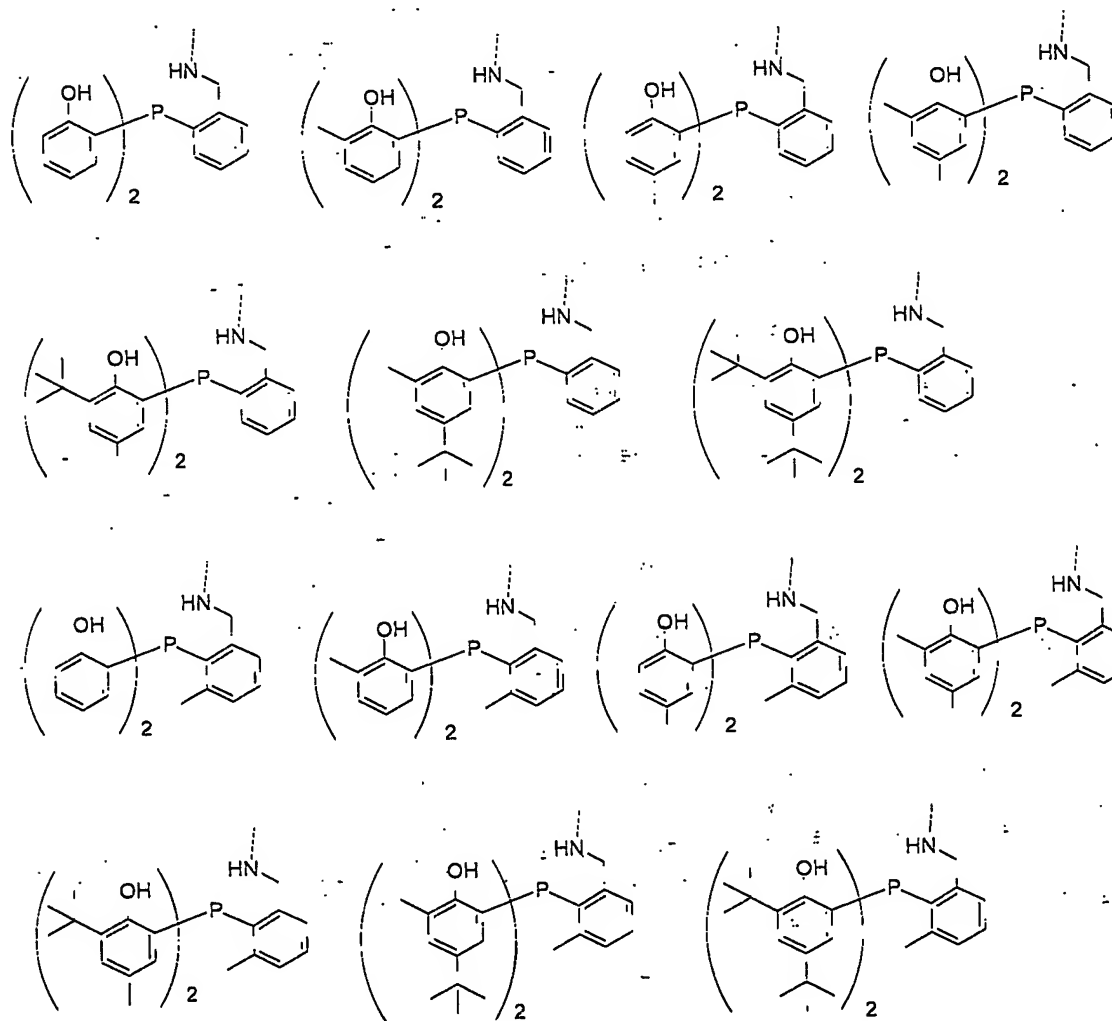
75



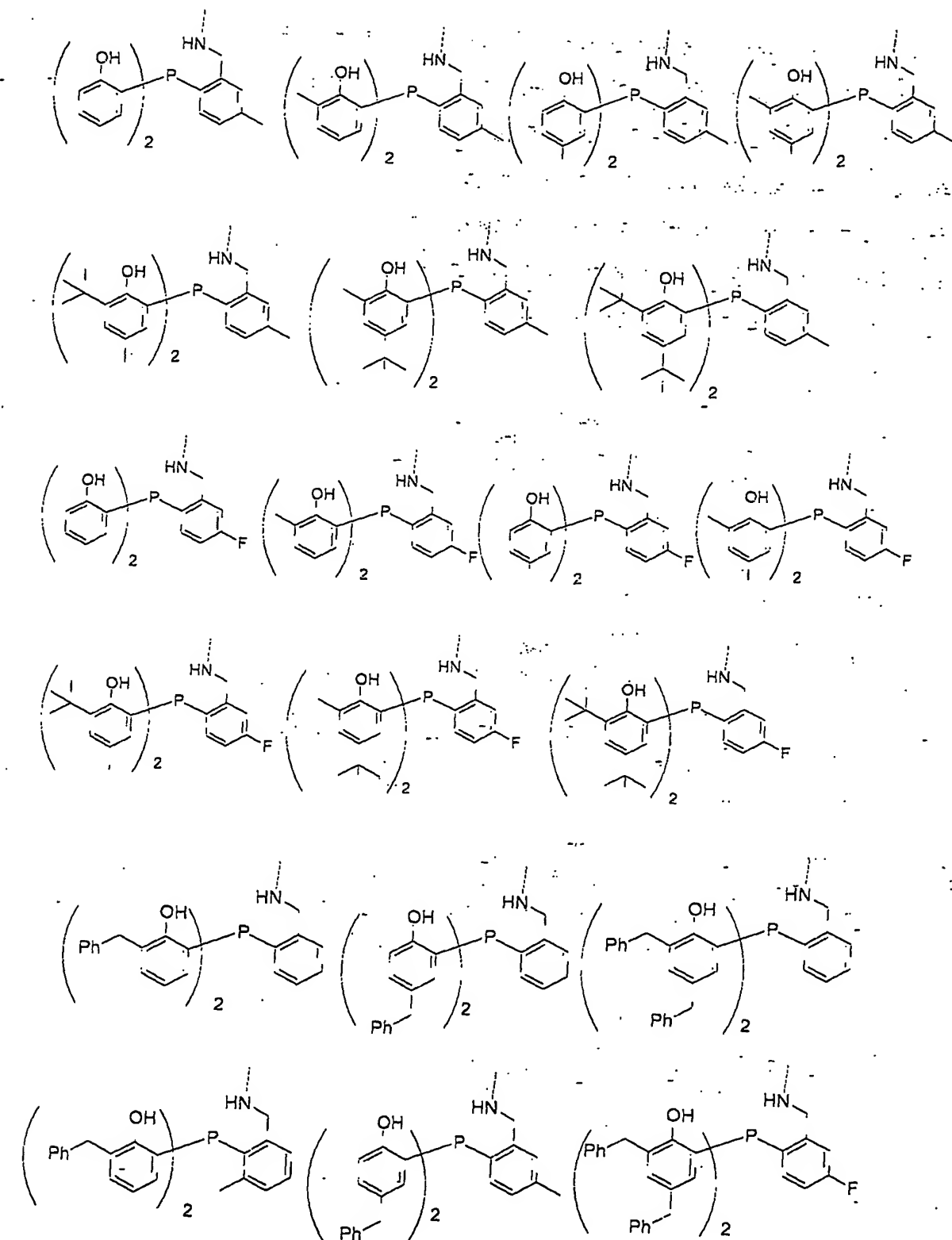
- 5 式 (22A) の化合物において $A^1=P$ の化合物は、式 (23B) において $A^1=P$ の化合物を、 $A^1=N$ と同様に脱保護して合成できる。式 (23B) において $A^1=P$ の化合物は、式 (22E) に

において $A^1=P$ を出発原料として、合成できる。この反応においては、必要に応じ、カップリングの際のアルカリ金属試薬の料を適宜調整して過剰量用いてもよい。

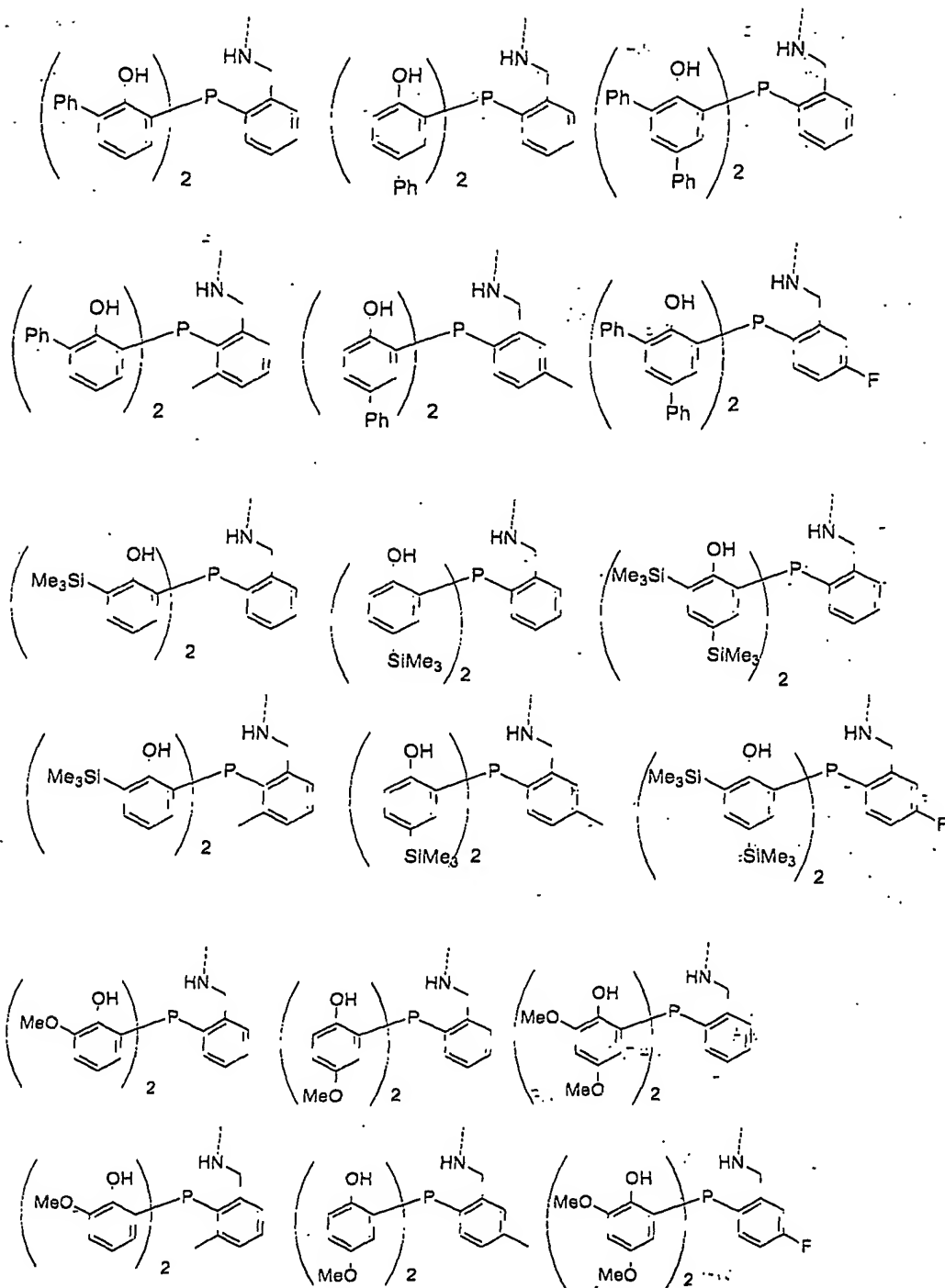
- 式 (22E) において $A^1=P$ の化合物の前駆体となるホスフィン置換されたハロゲン化アリールは文献公知法 (例えば *Zeitschrift fuer Anorganische und Allegemeine Chemie*, 494 巻, 55, 1982 年)、例えば、1-(α -プロモメチル)-2-プロモベンゼンをアルカリ金属により活性化させ、これにクロホスフィン化合物を反応させる方法により合成できる。以下、式 (1) において G^1 が G^{23} の構造を有する式 (23A) の化合物のいくつかを例示する。

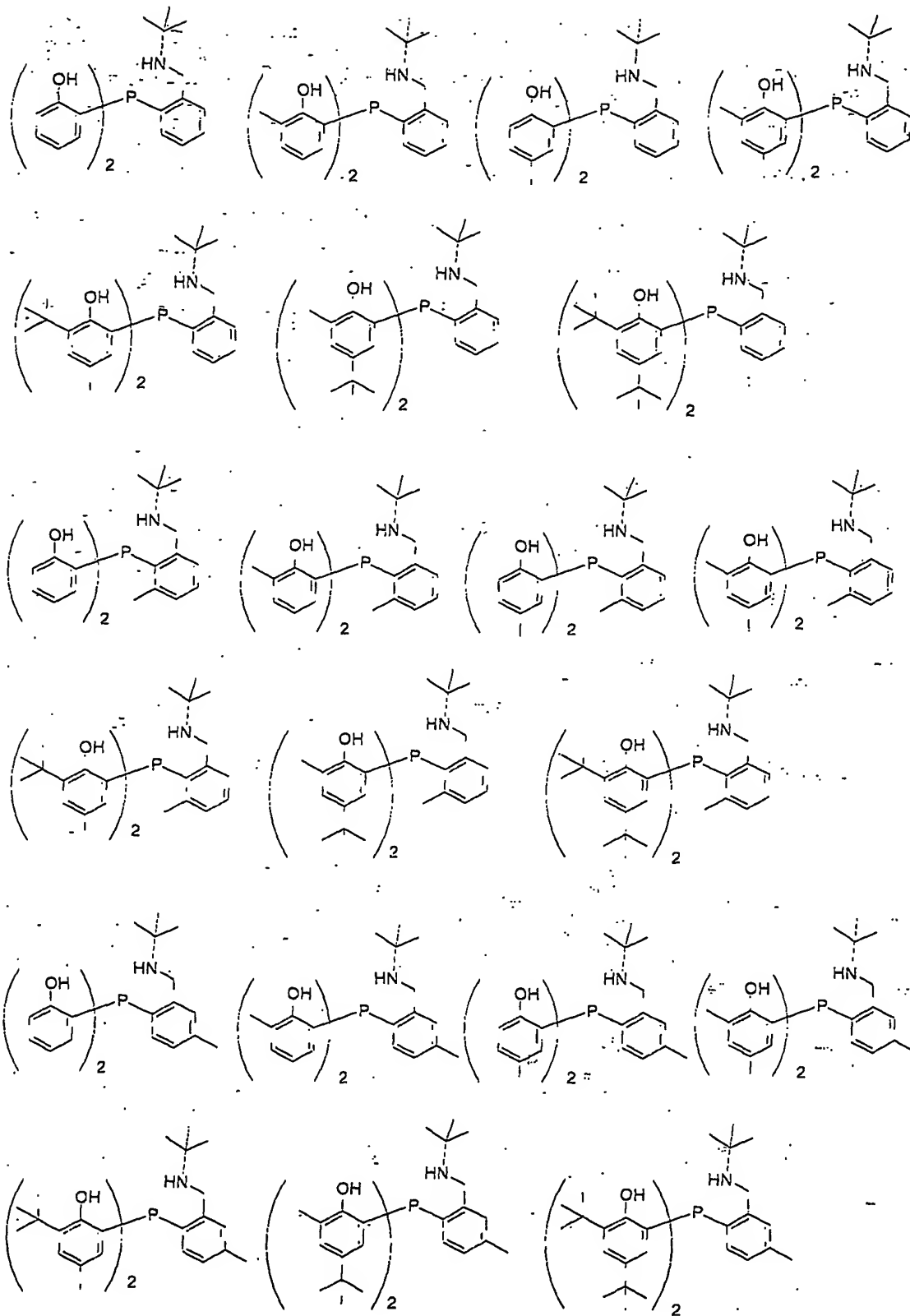


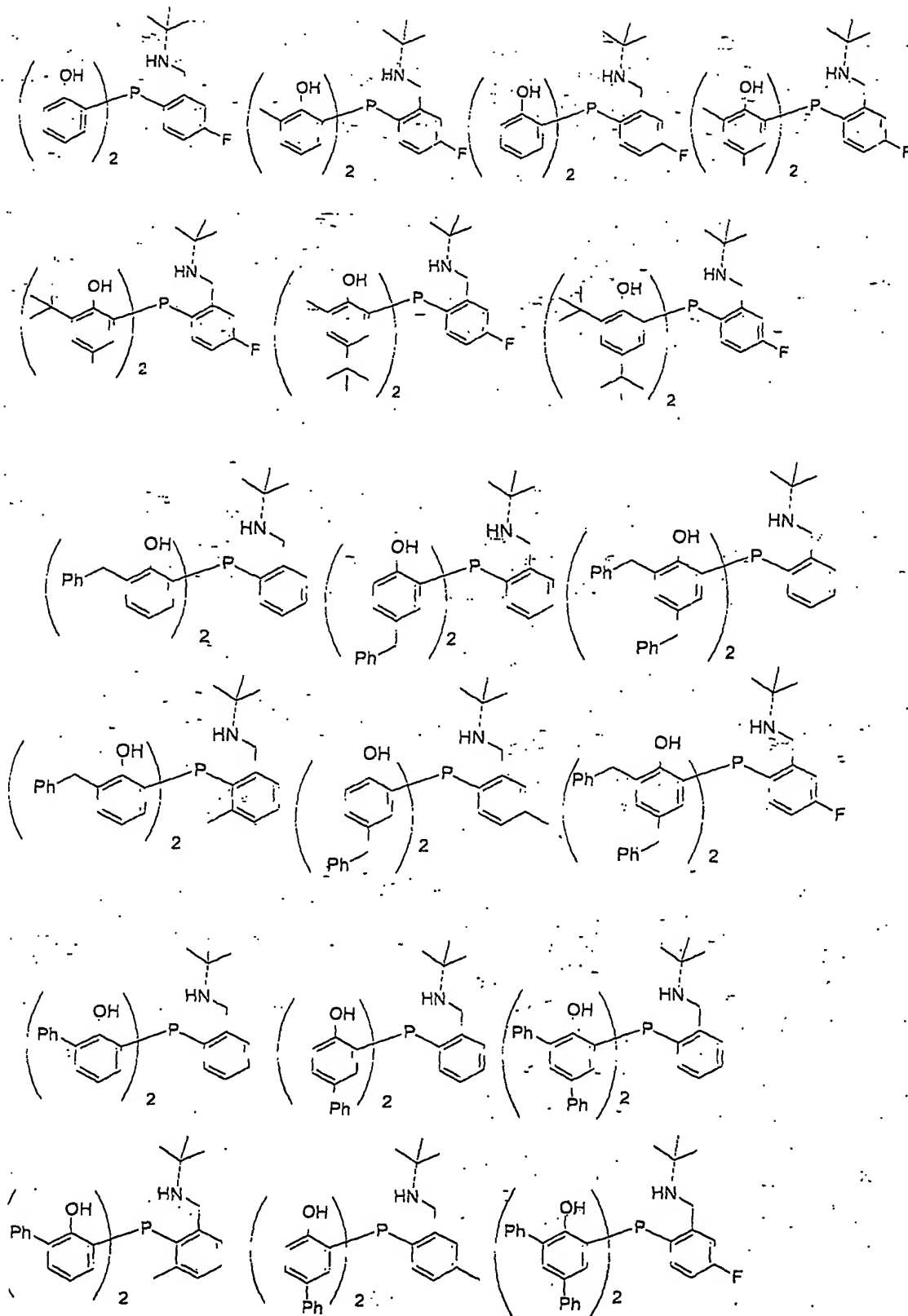
77



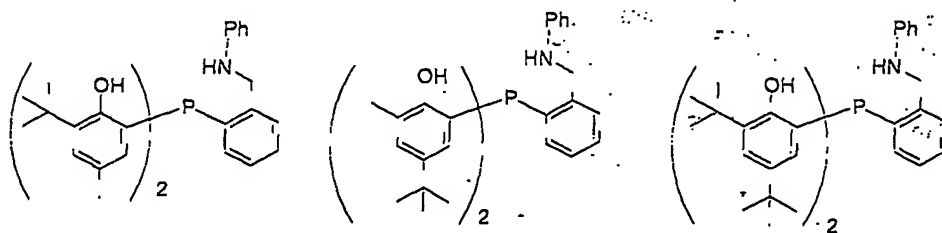
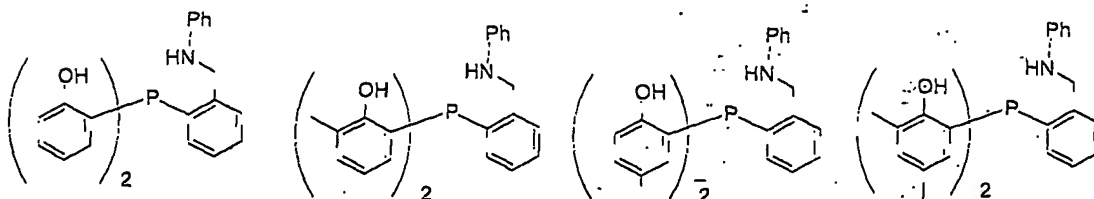
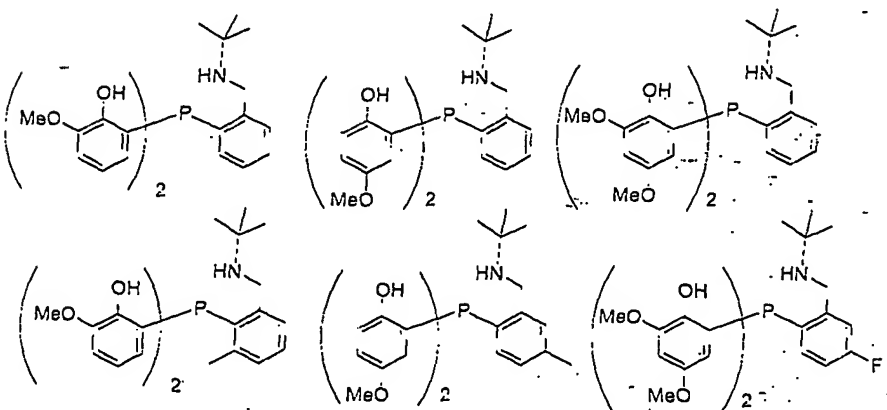
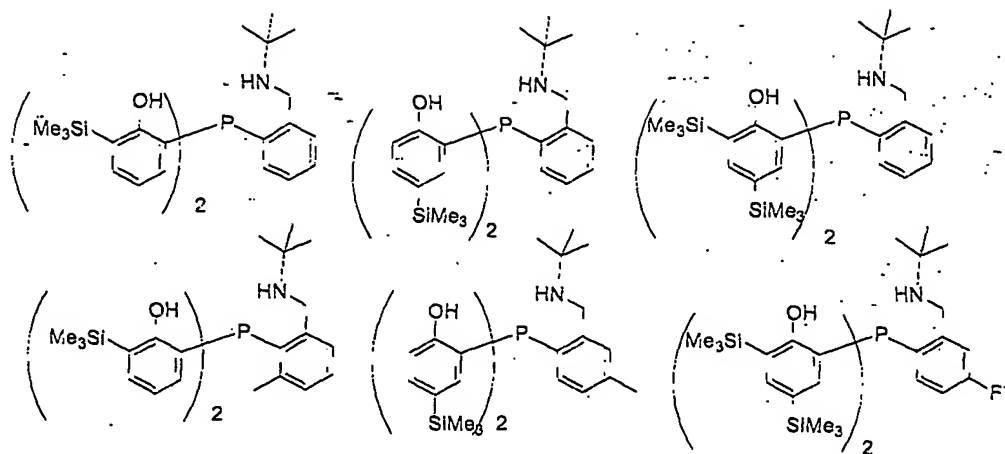
78



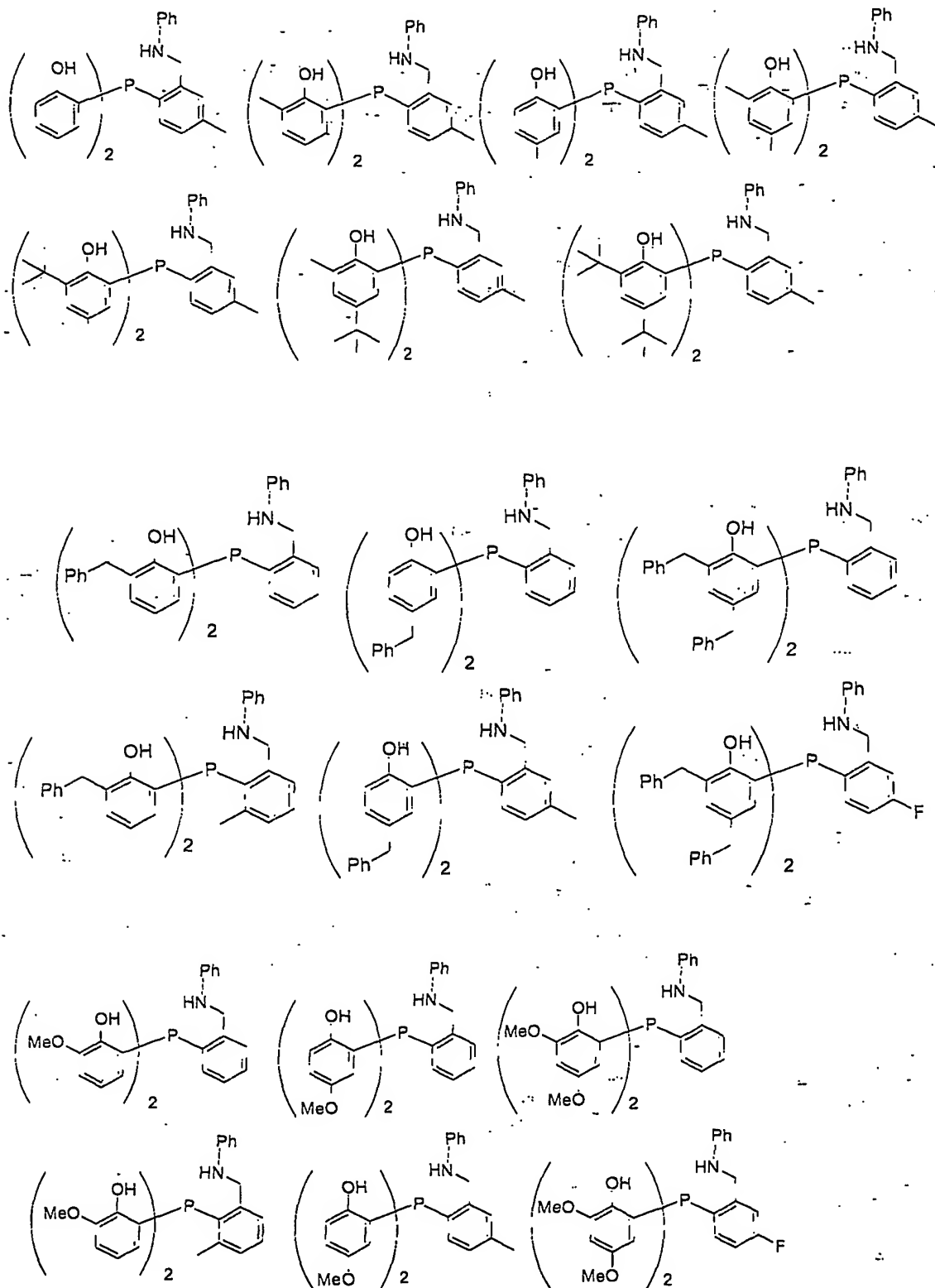


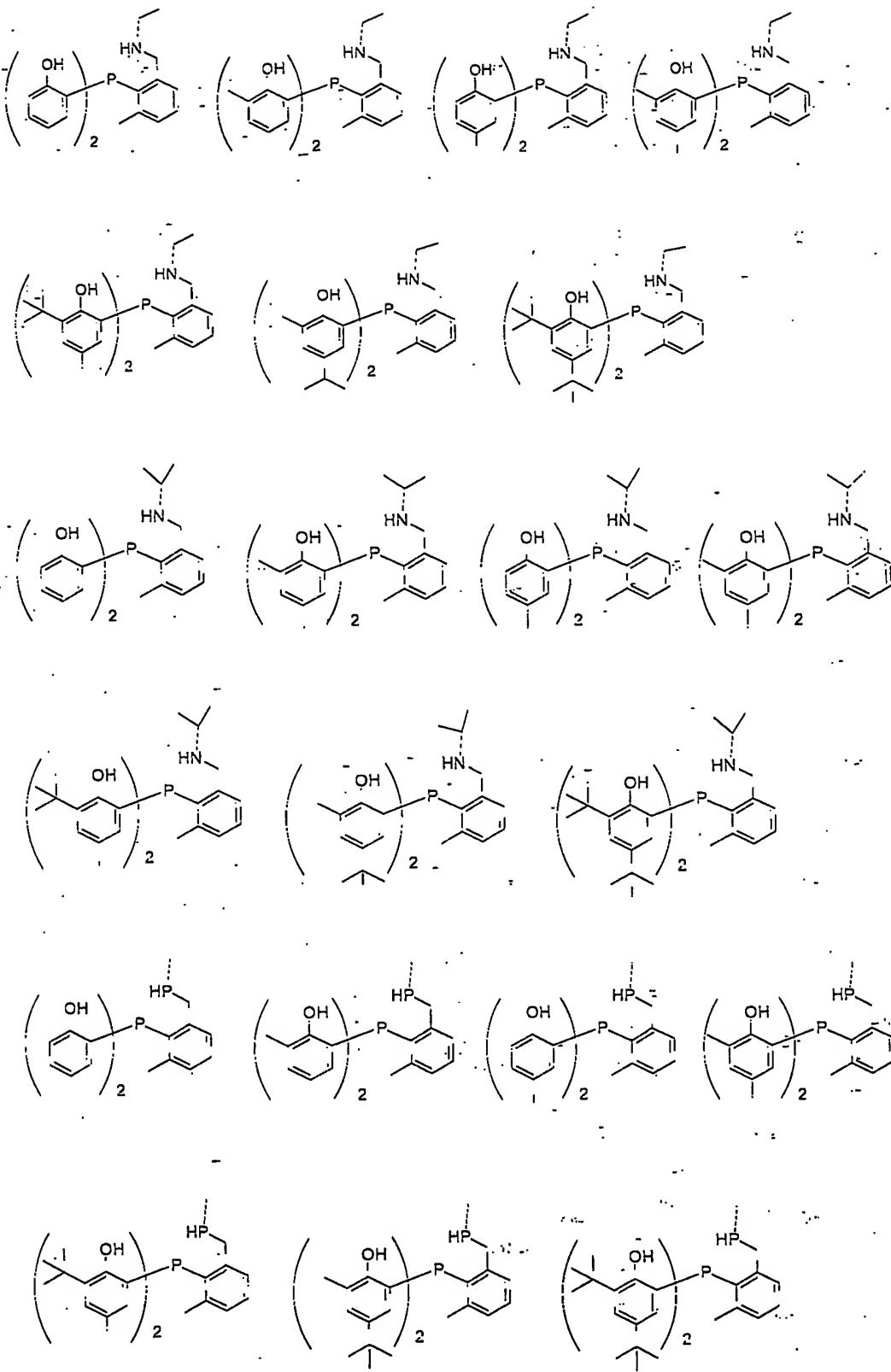


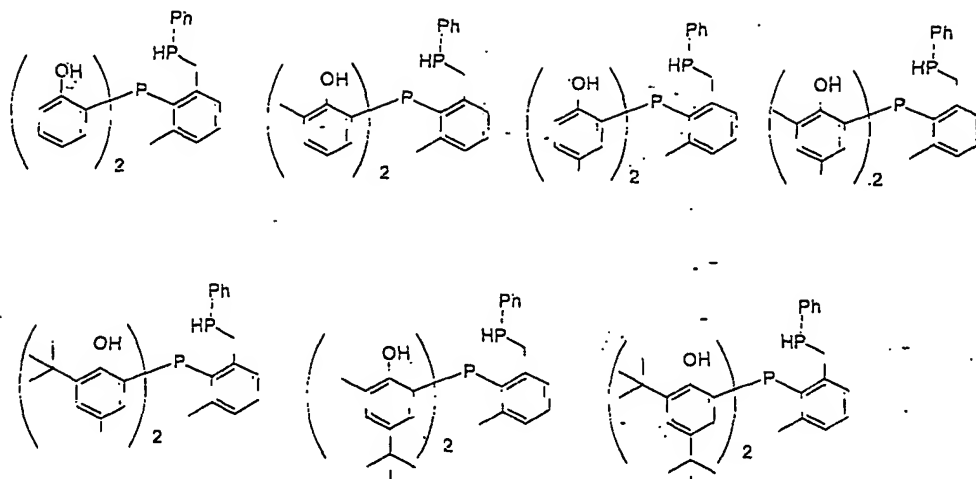
81



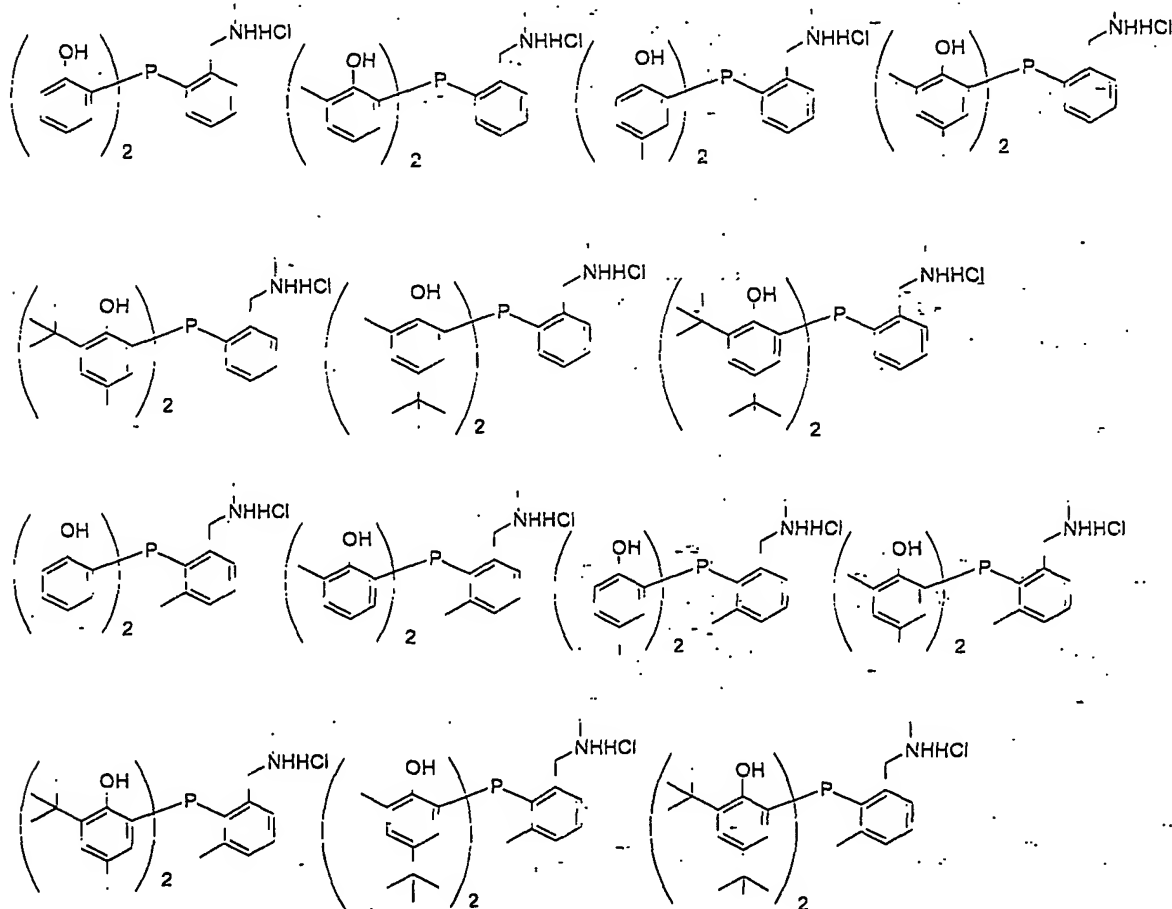
82



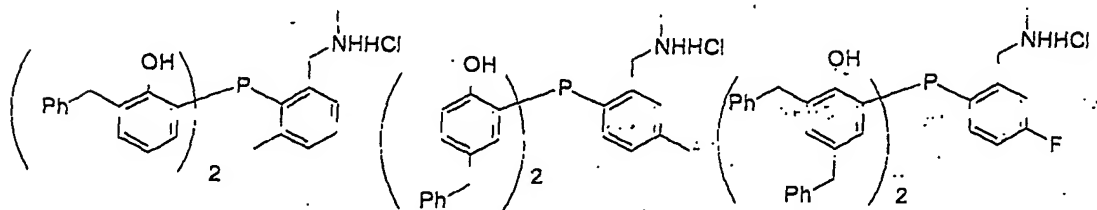
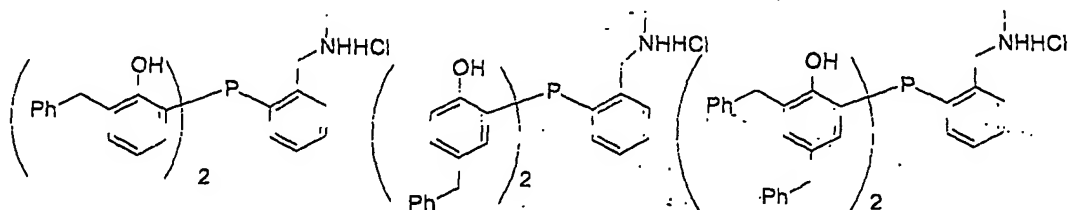
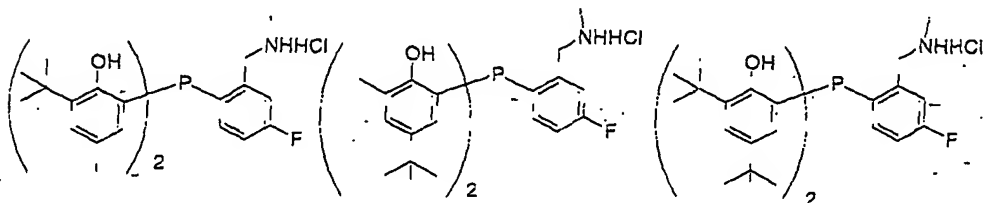
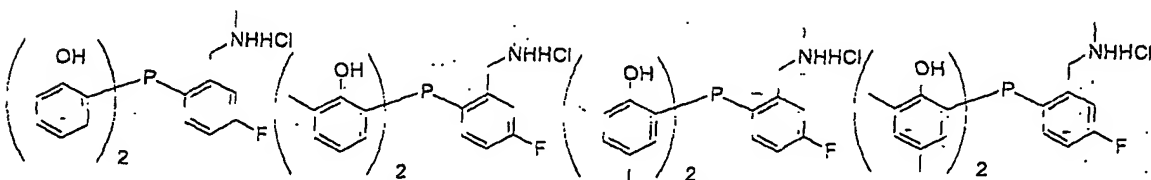
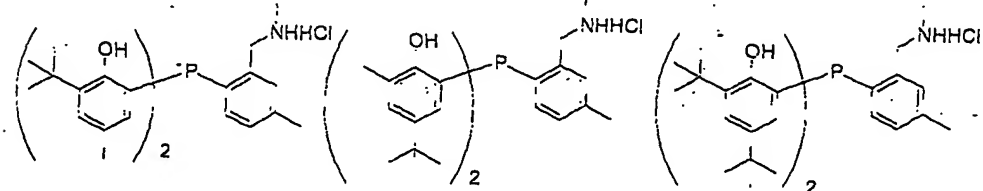
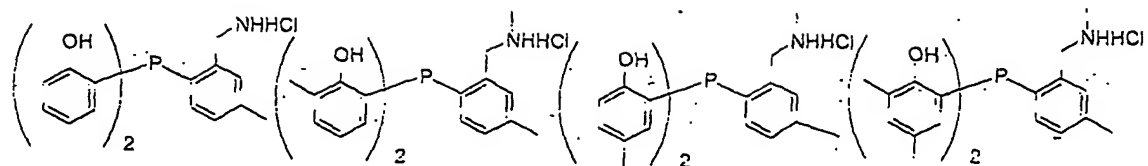


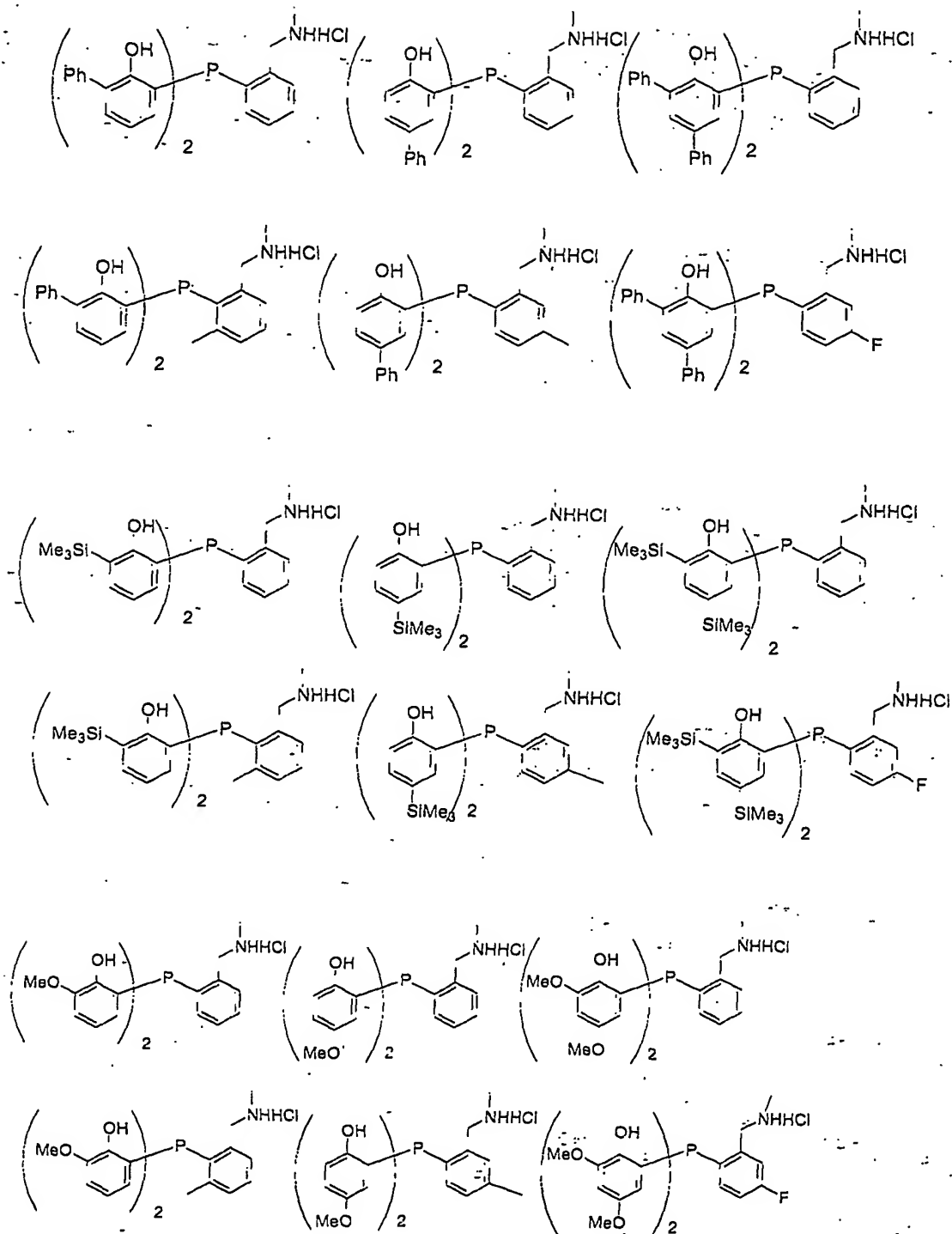


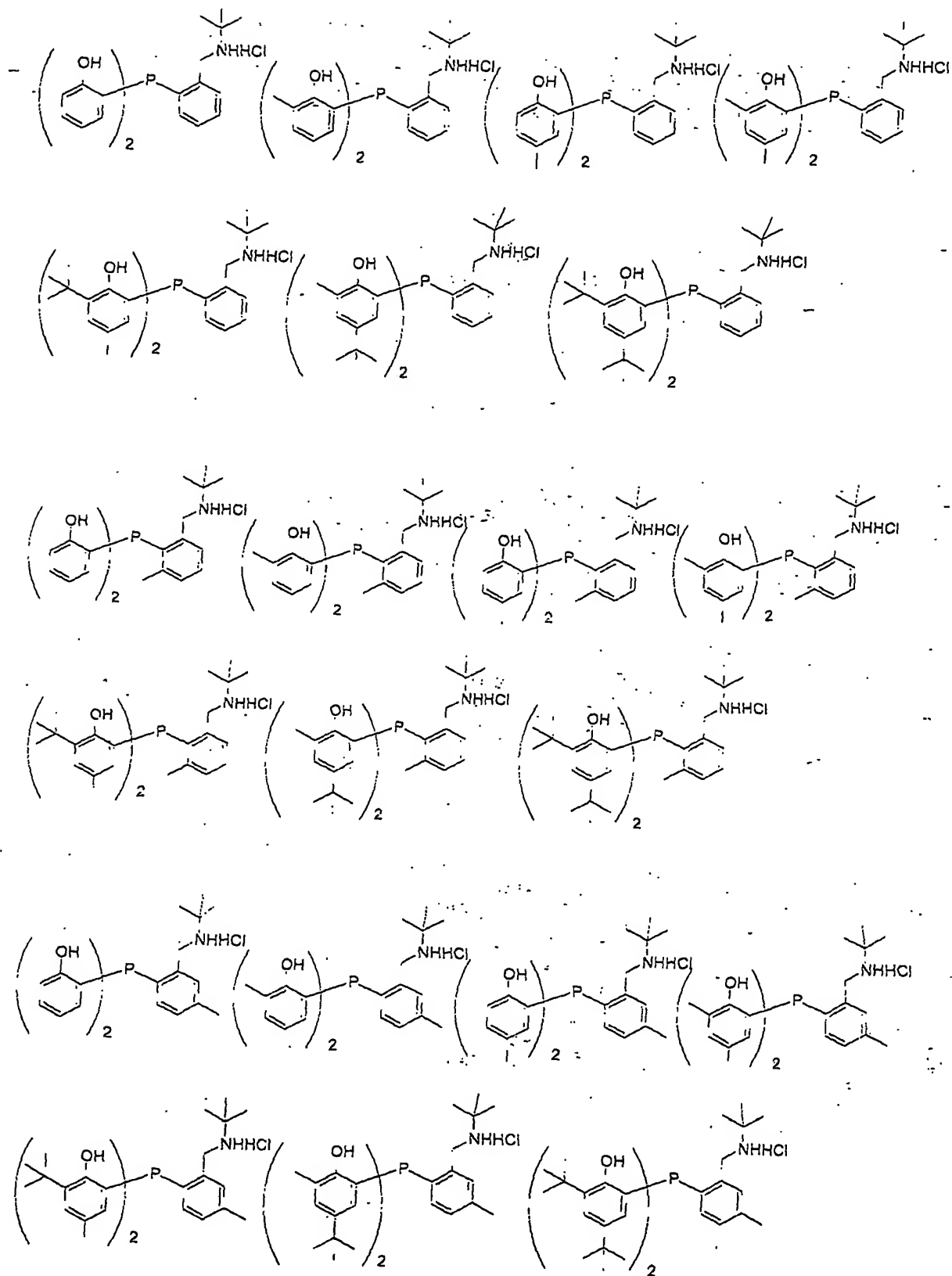
式(23A)で示される化合物ハロゲン化水素酸塩の具体例としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。



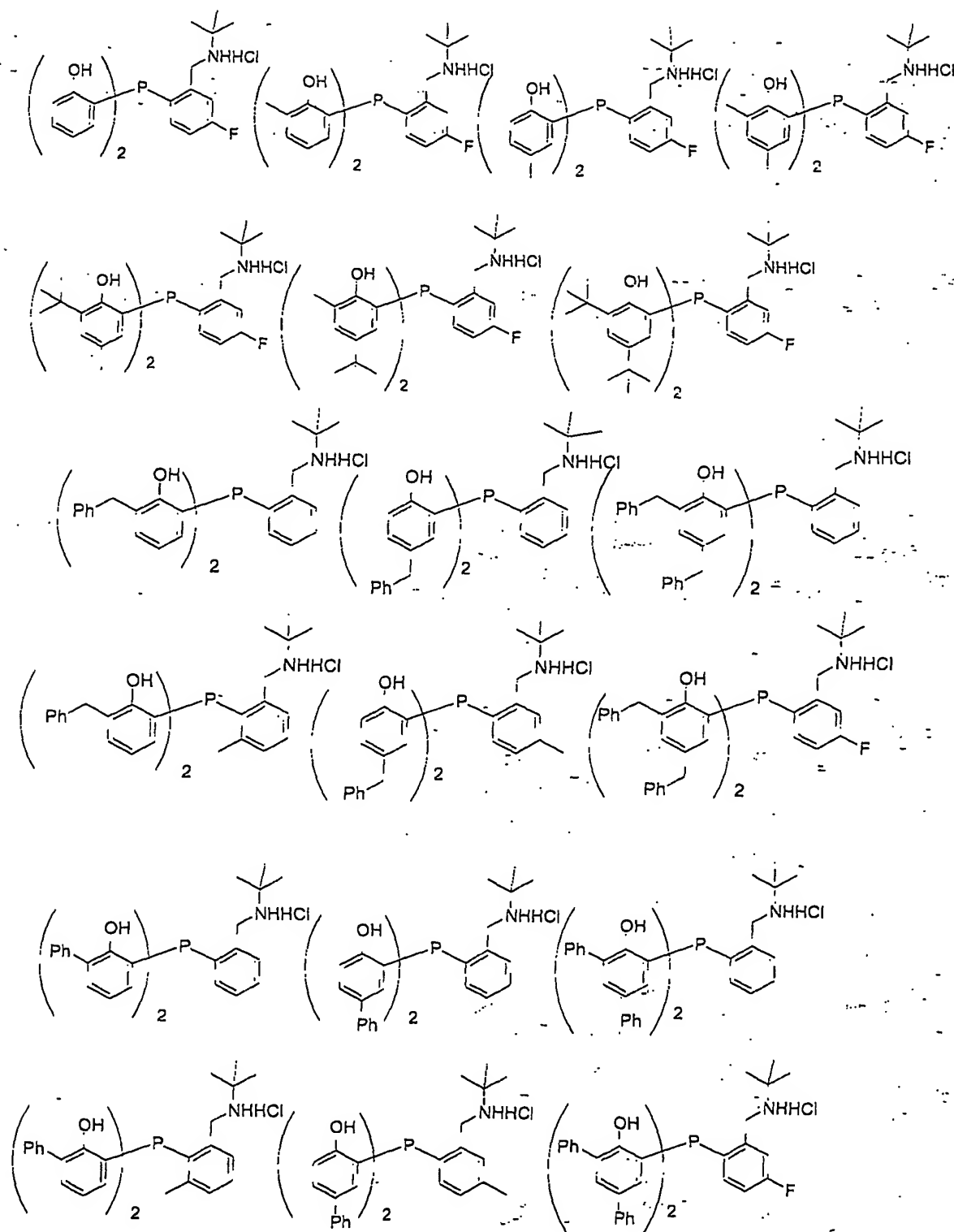
85



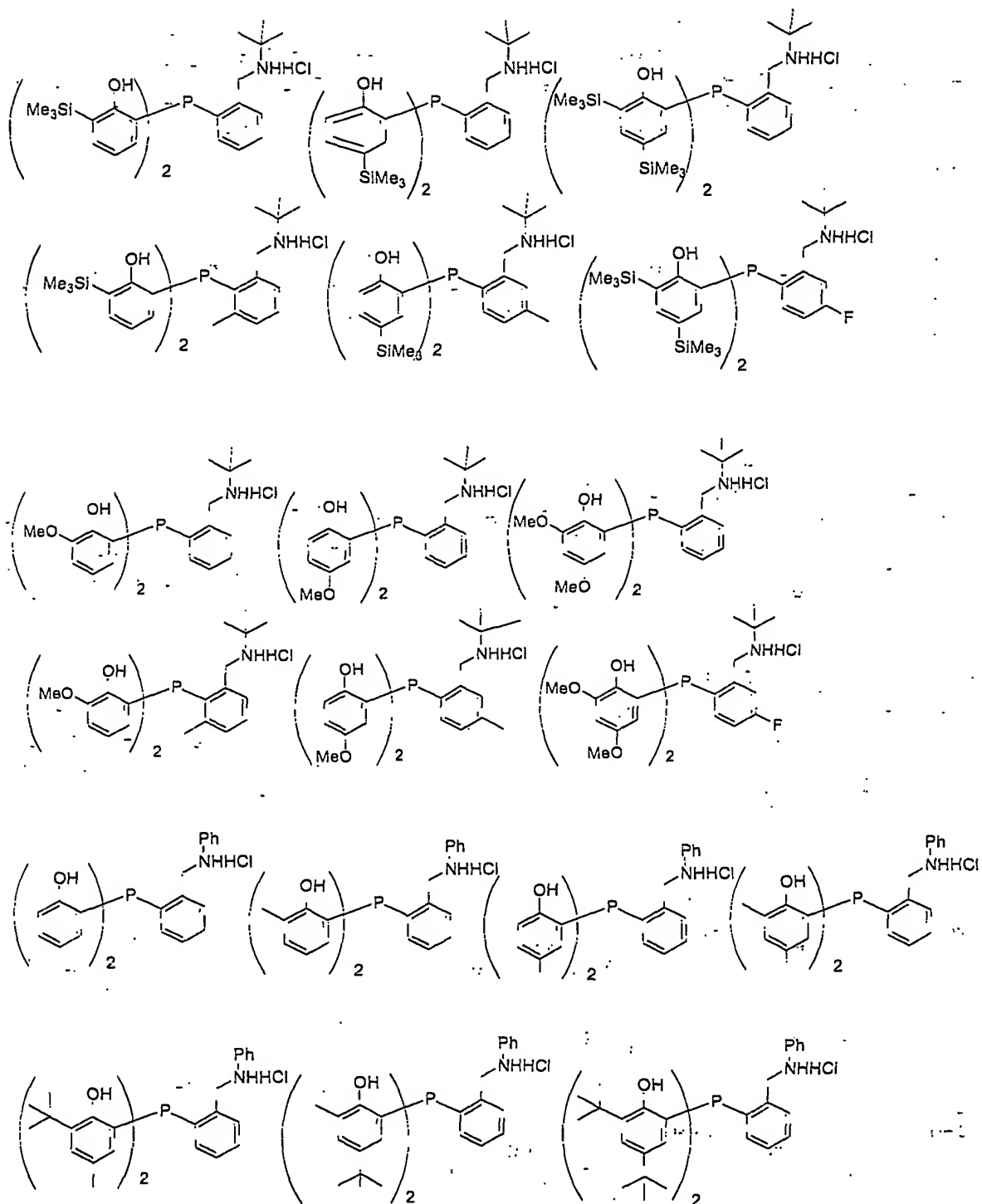




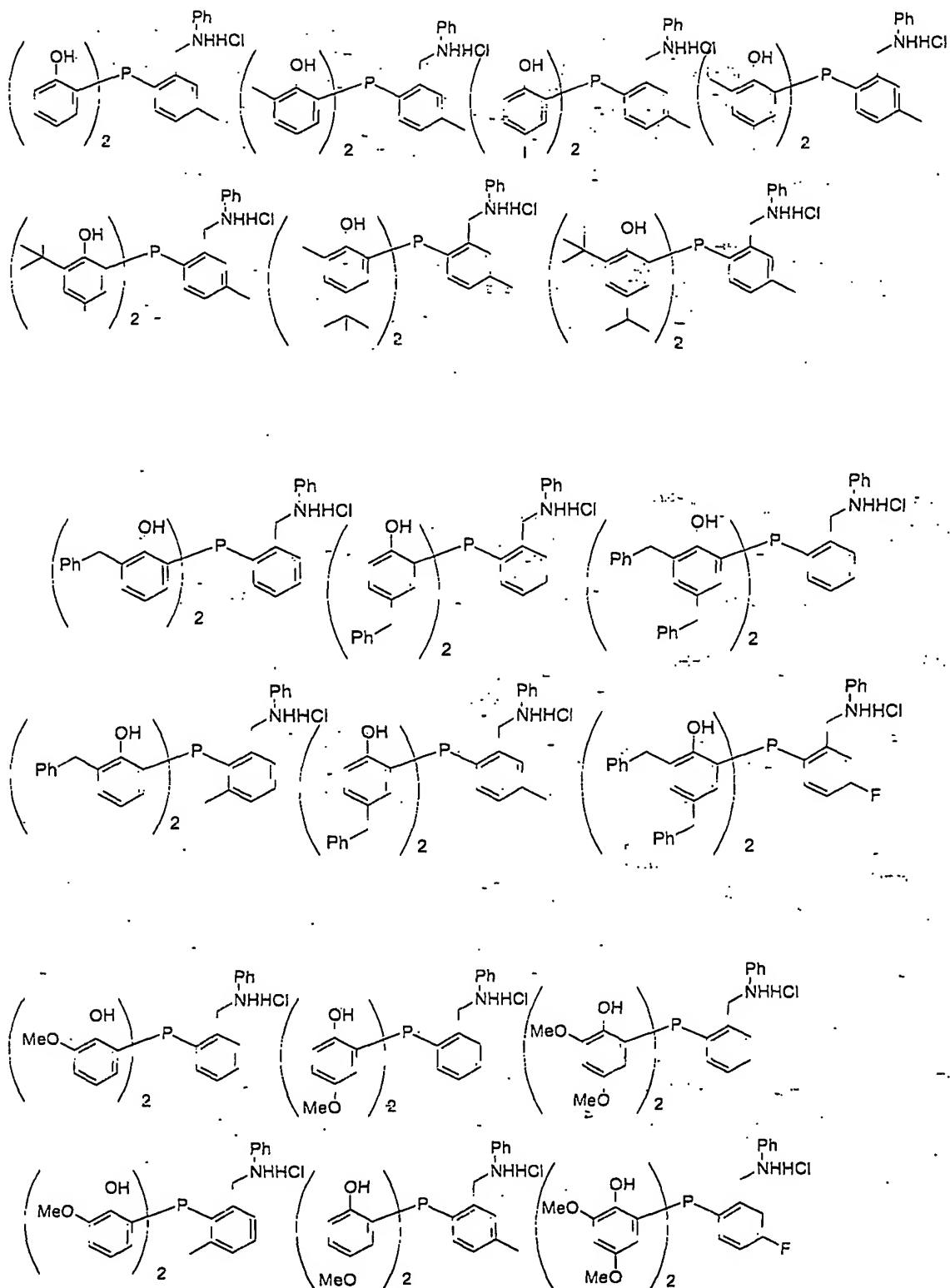
88

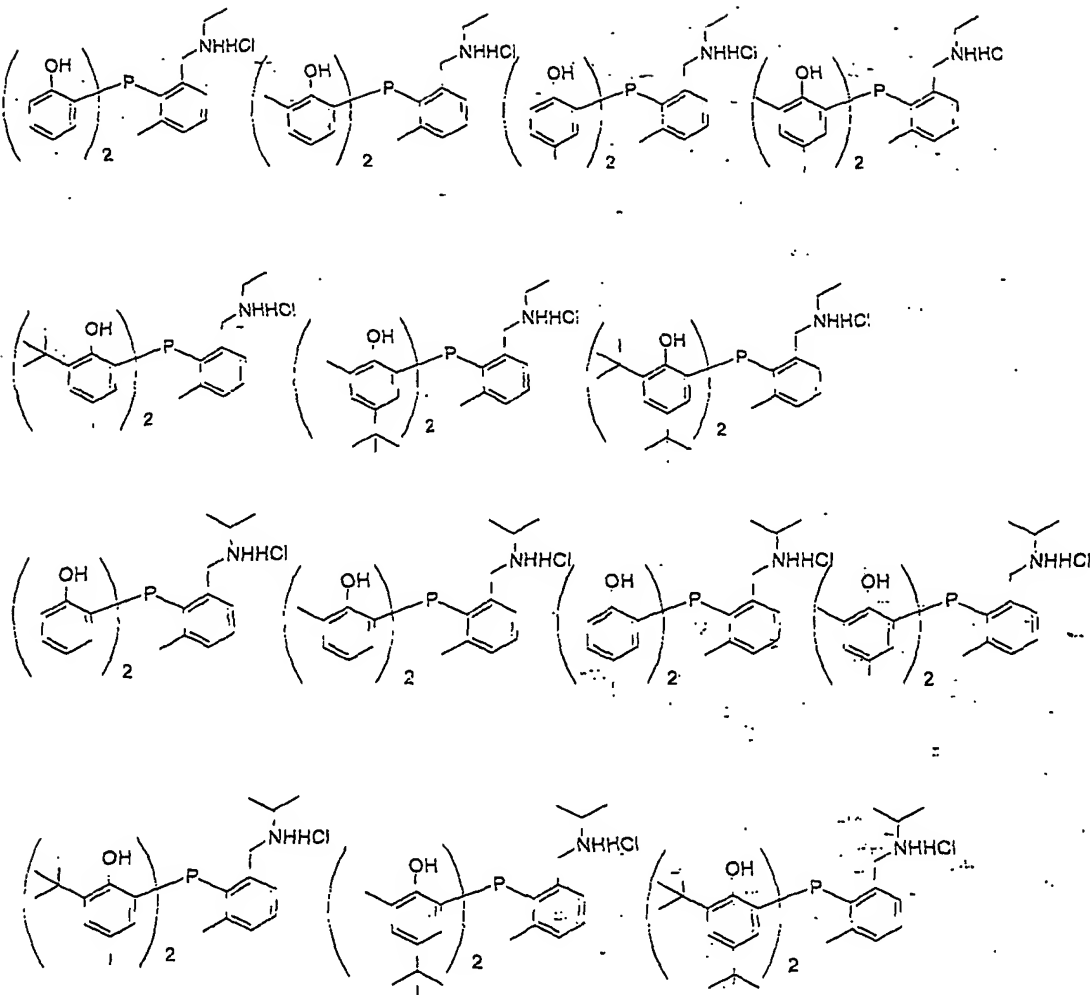


89



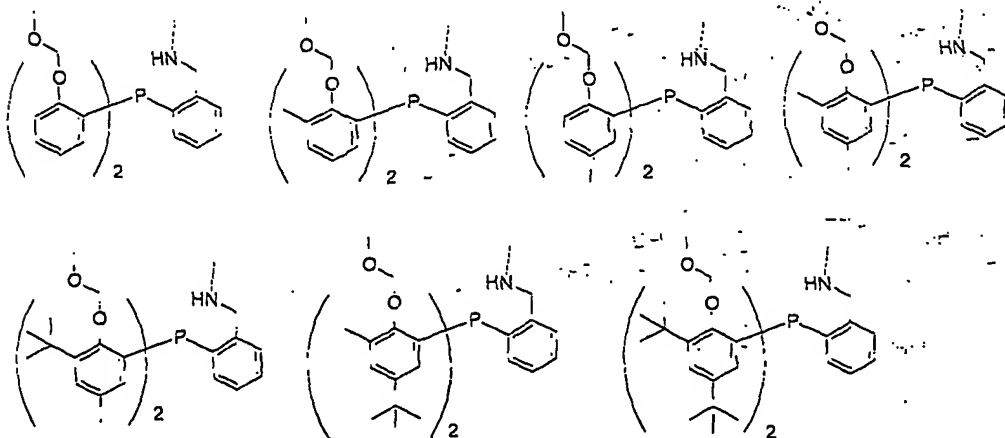
90

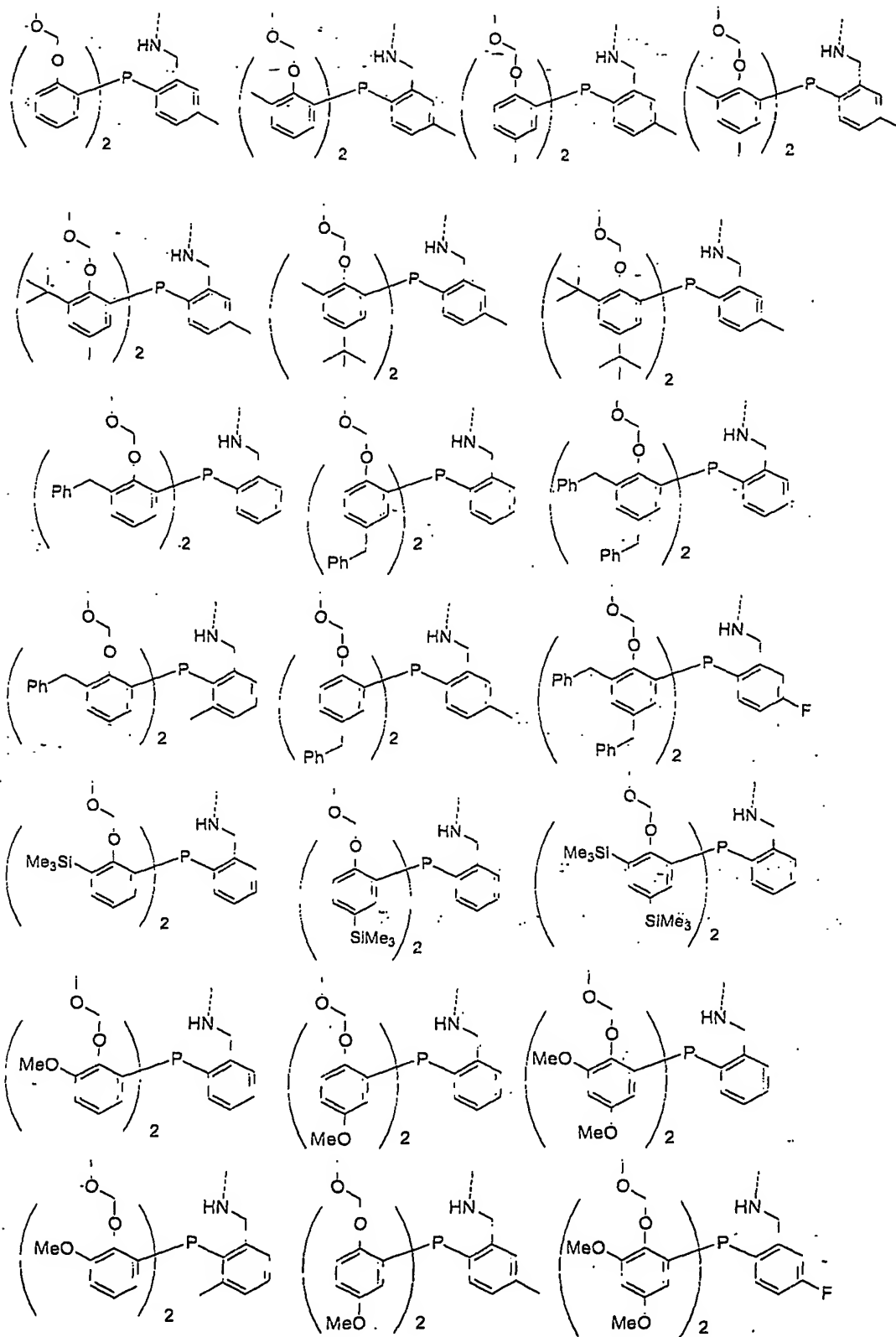


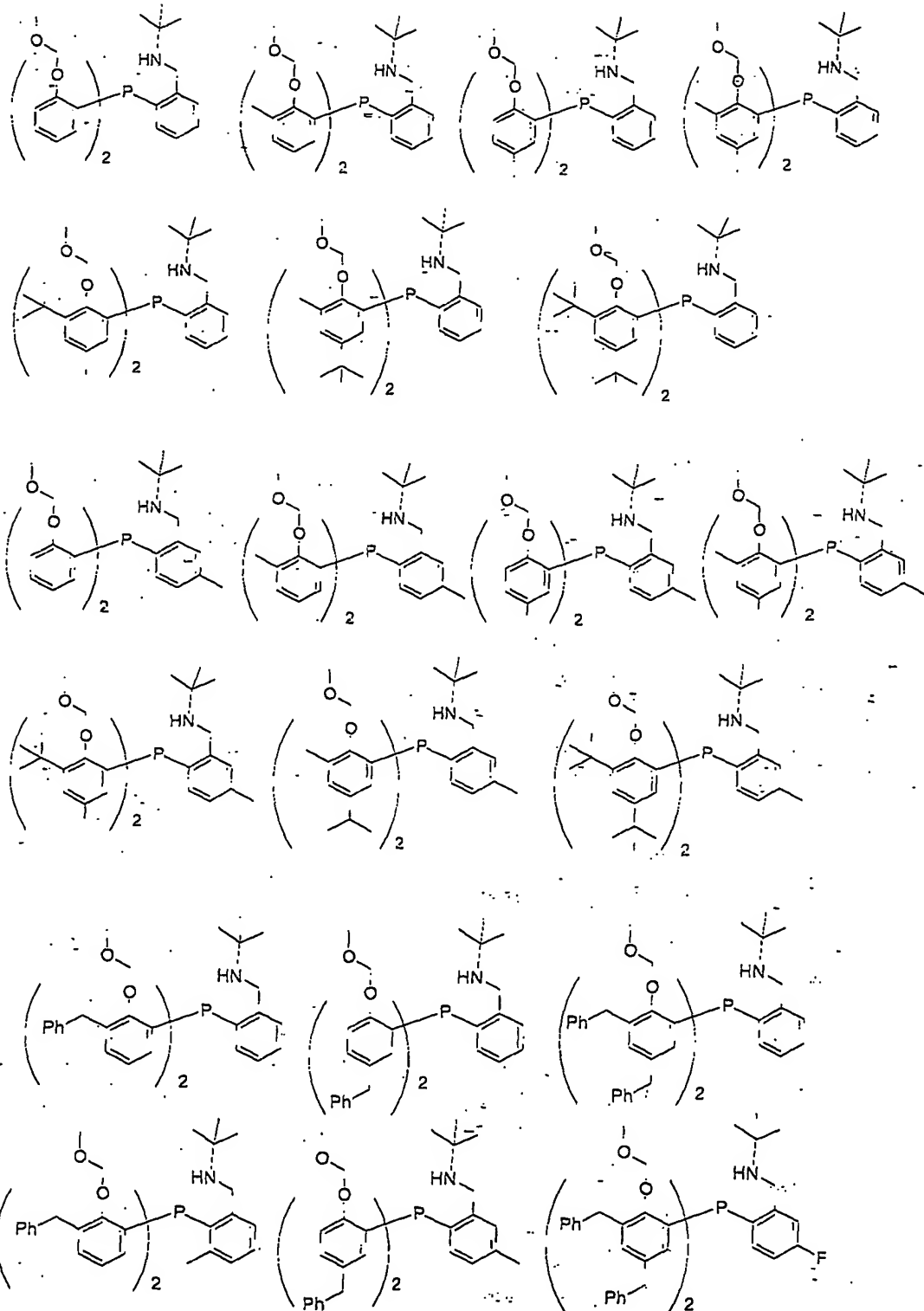


式(23B)で示されるホスフィン化合物もしくは式(1)において G^2 が G^{23} である化合

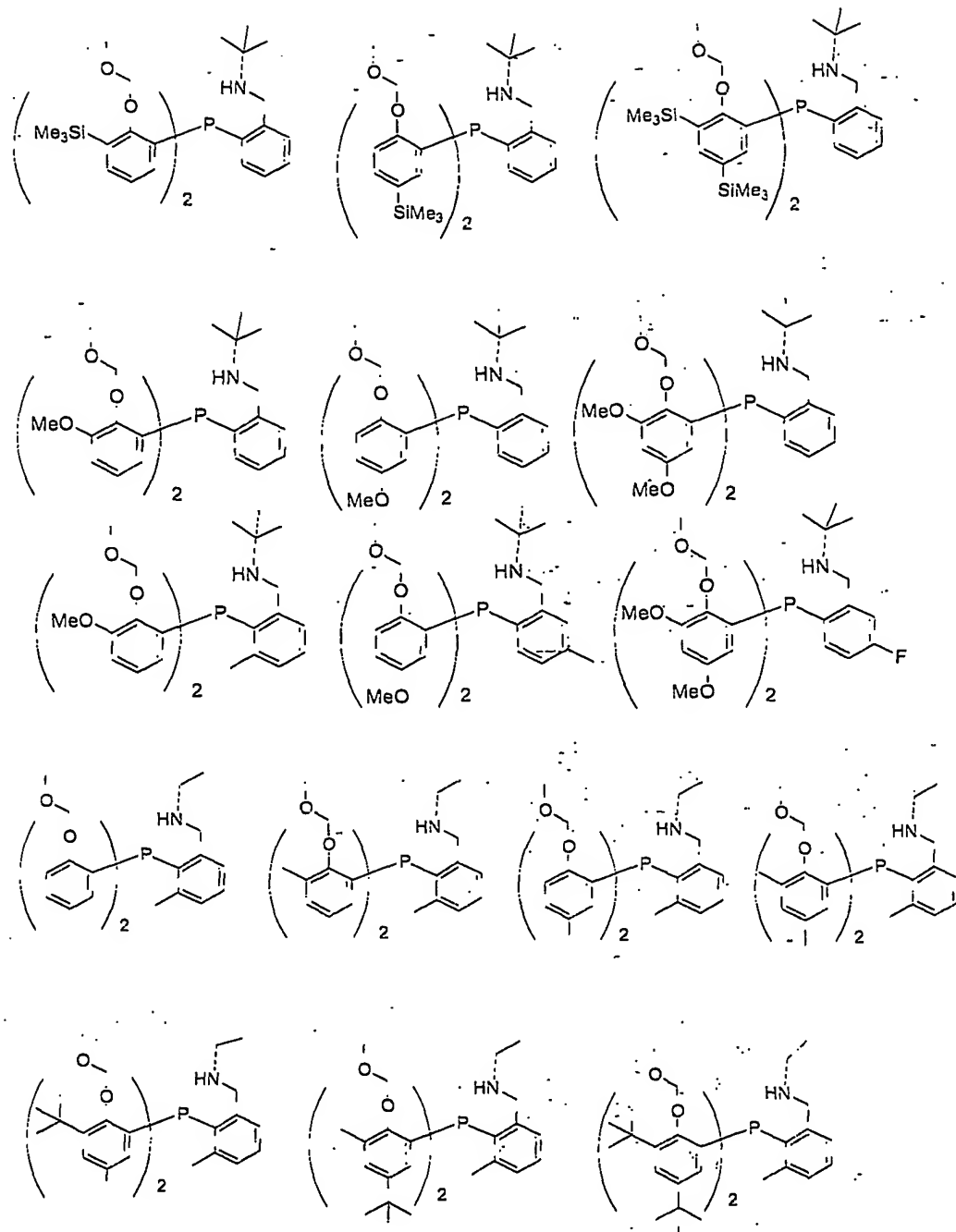
5 物の具体例としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

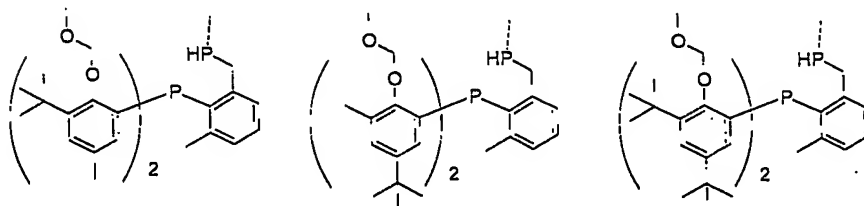
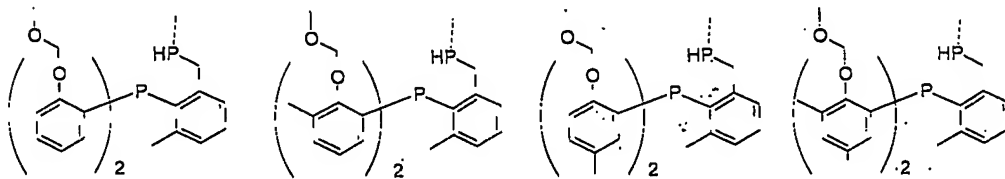
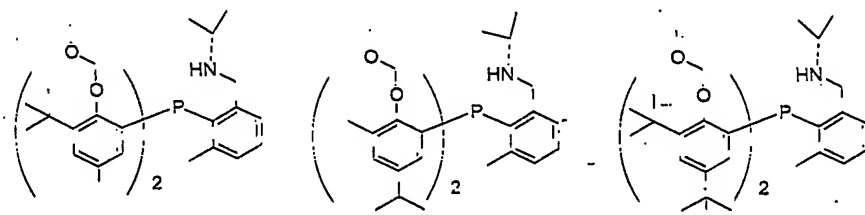
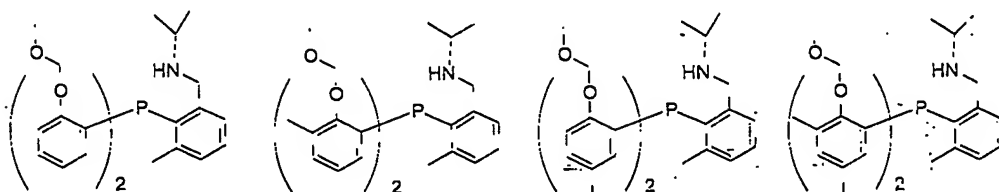
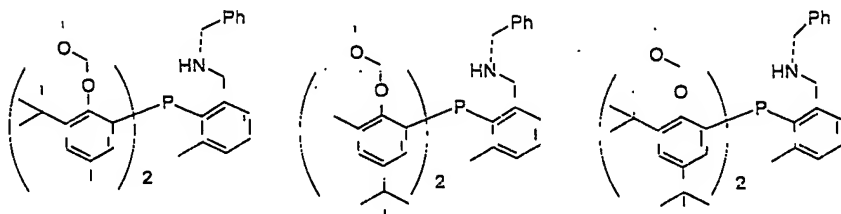
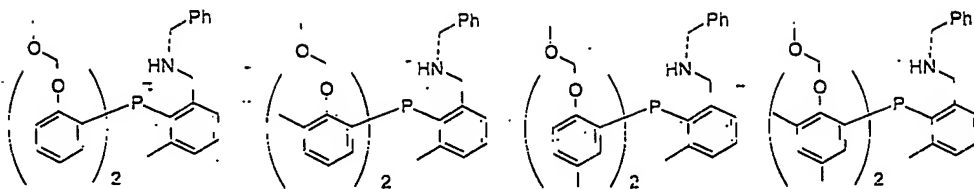


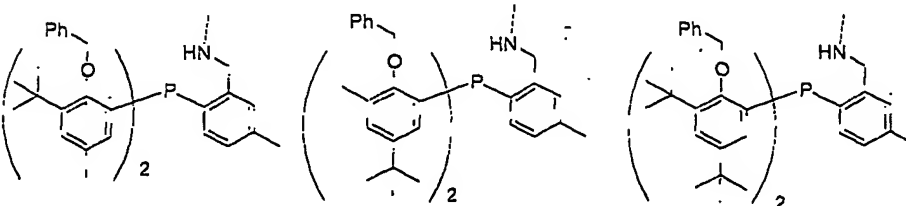
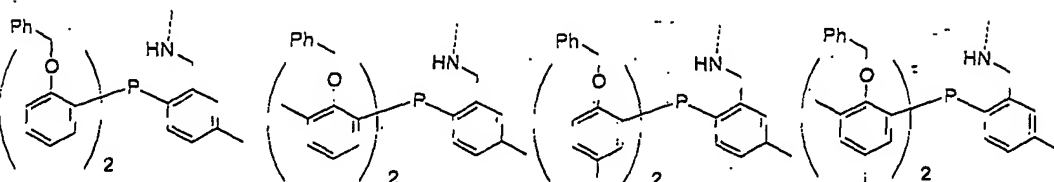
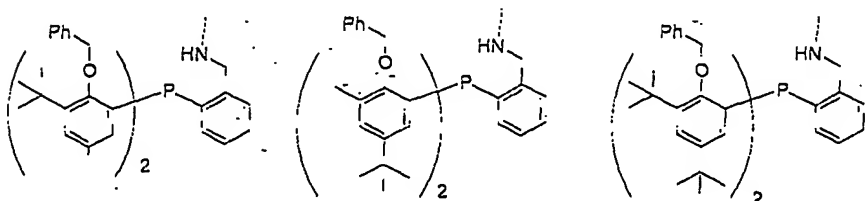
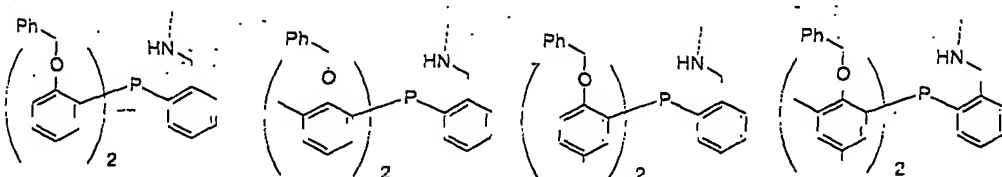
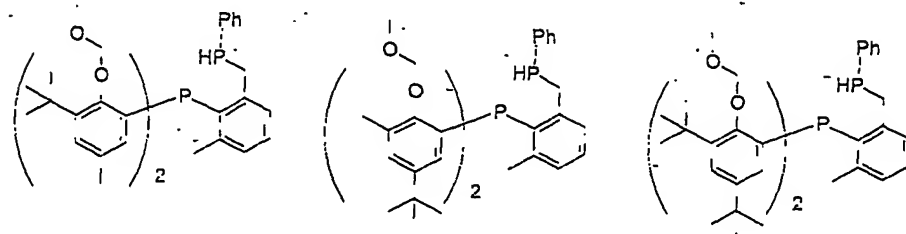
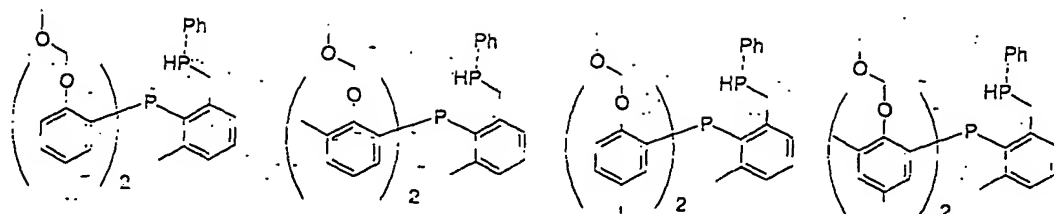


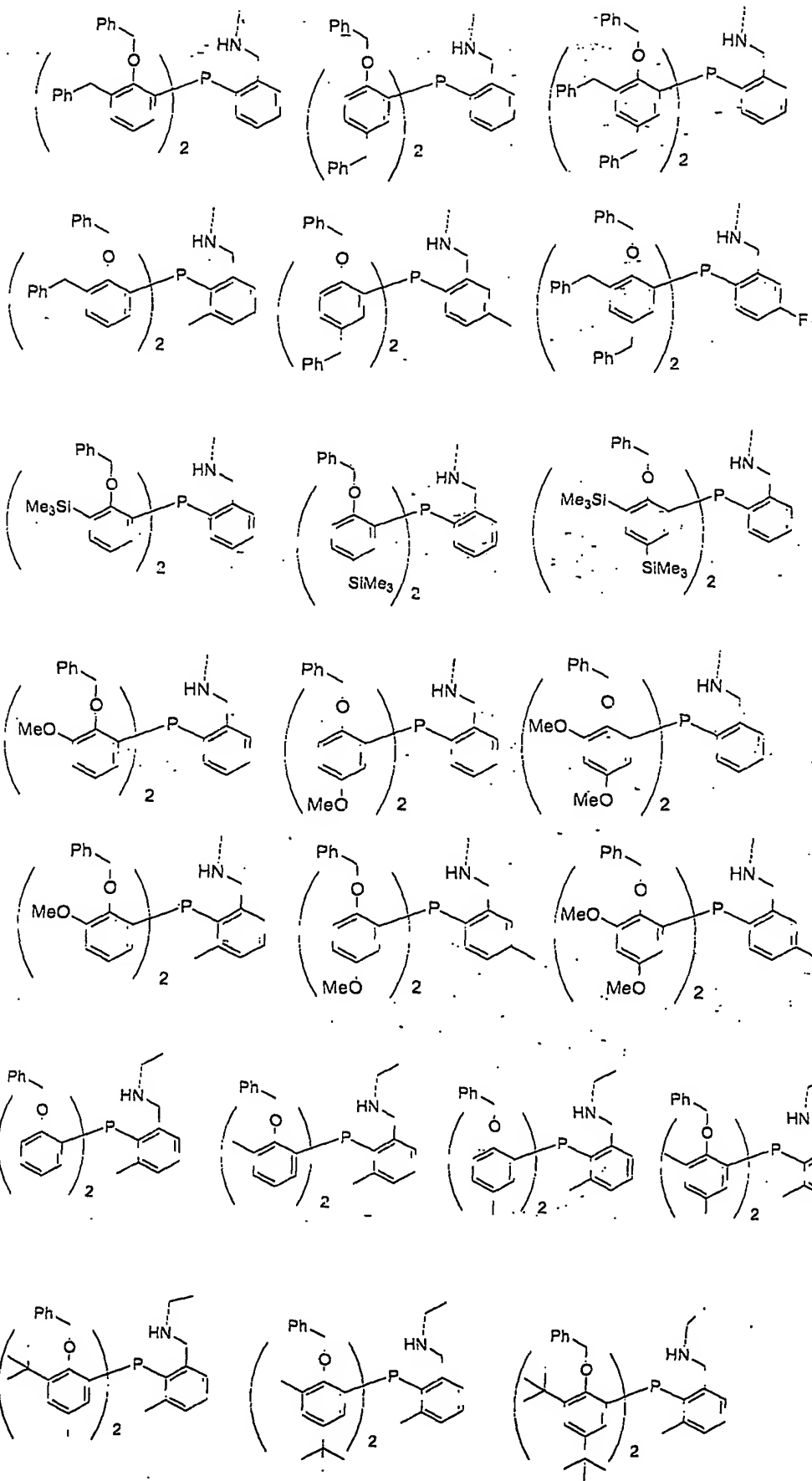


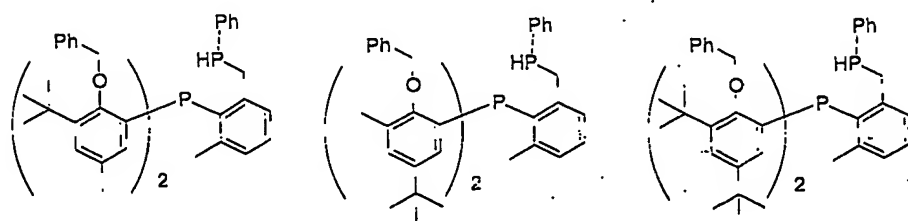
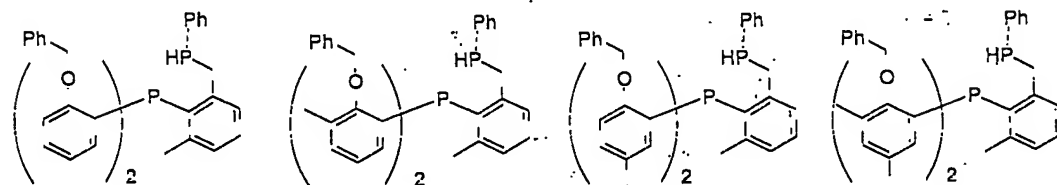
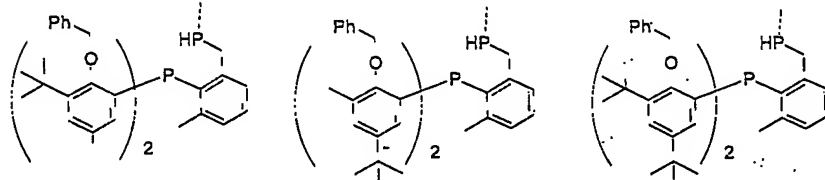
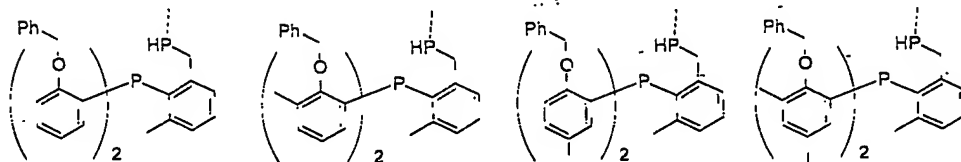
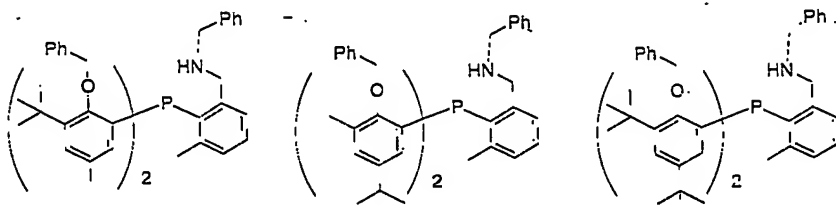
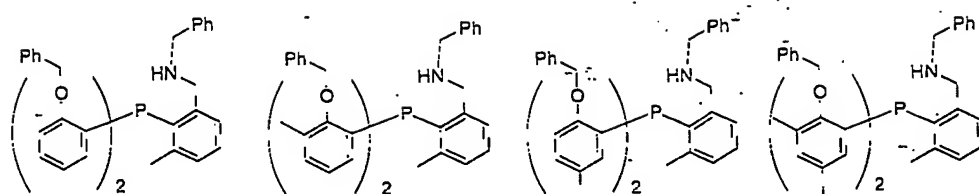
94











式(23B)で示されるホスフィン化合物(ただしA1が窒素原子を表す。)は、式(23C)で示される化合物を還元することにより製造することができる。かかる還元反応とは、水素化ボウ素ナトリウム、リチウムアルミニウムハイドライドなどの金属水素化物による還元、水素などによる還元などにより行うことができる。

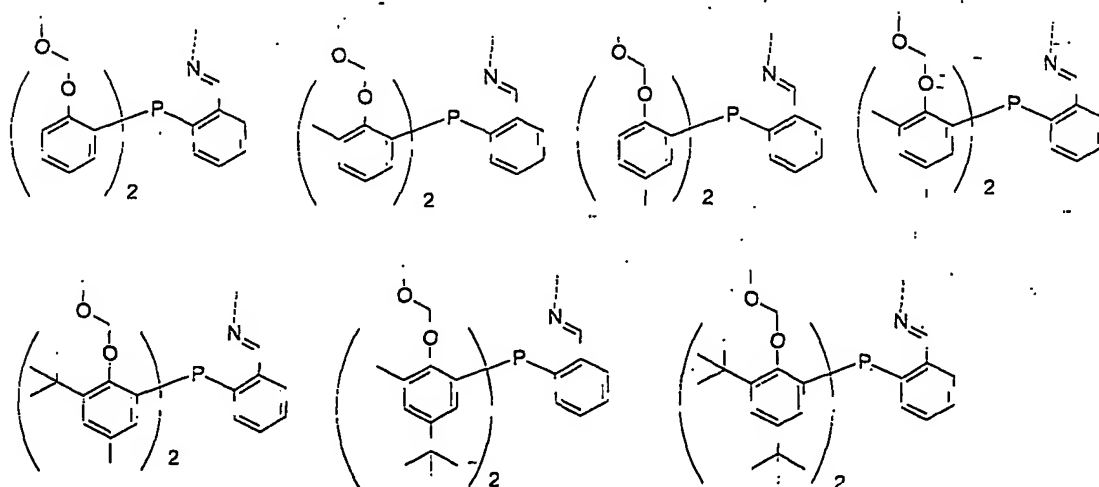
- 5 前記式(23C)で示される化合物と金属水素化物または水素との反応モル比は、特に限定されないが、1:0.1から1:10の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:0.5から1:5の範囲である。

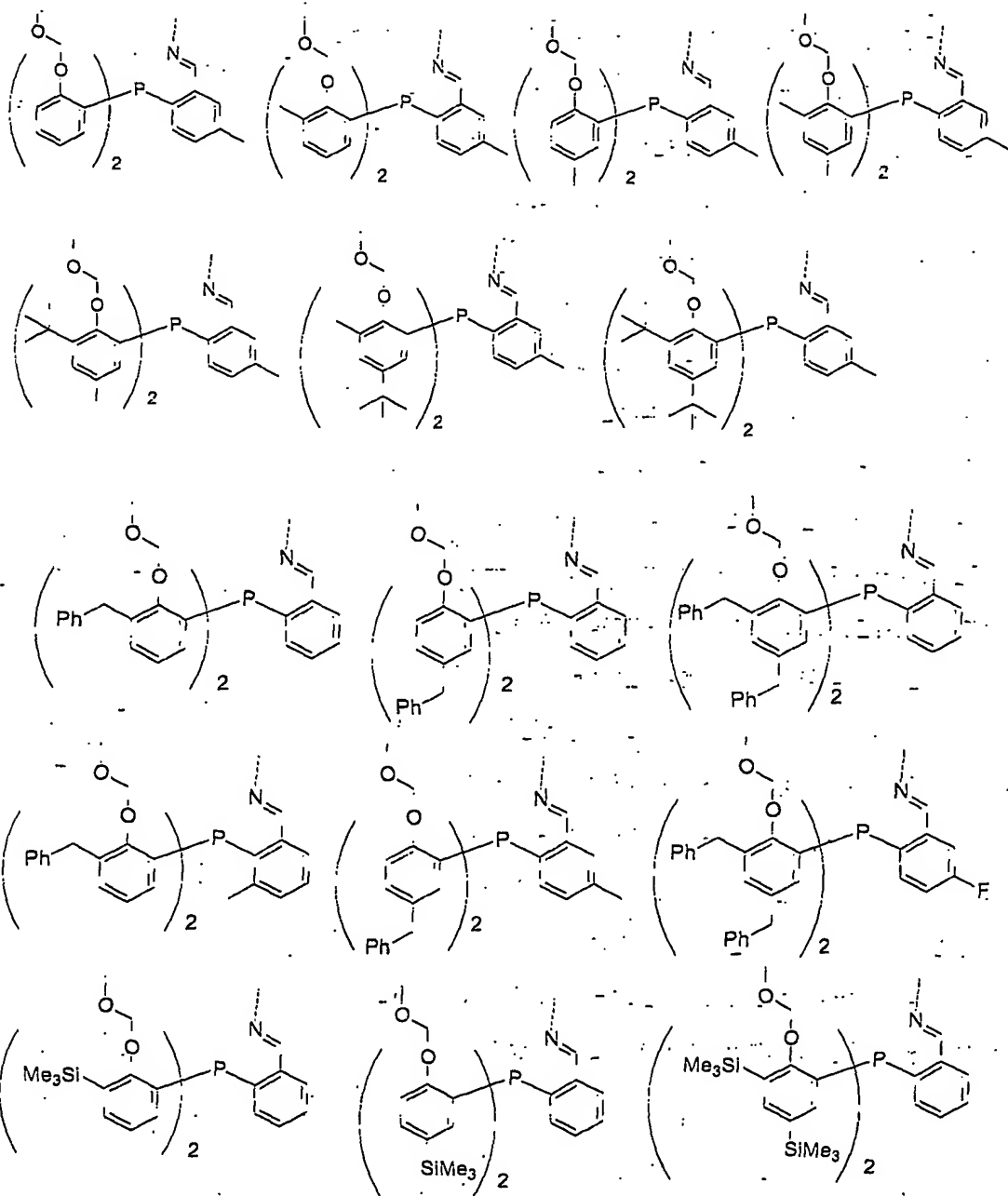
- 反応は通常、有機溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒などの非プロトン性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのプロトン系溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは3種以上を混合して用いられ、その使用量は式(23C)で示されるトリアリール化合物に対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

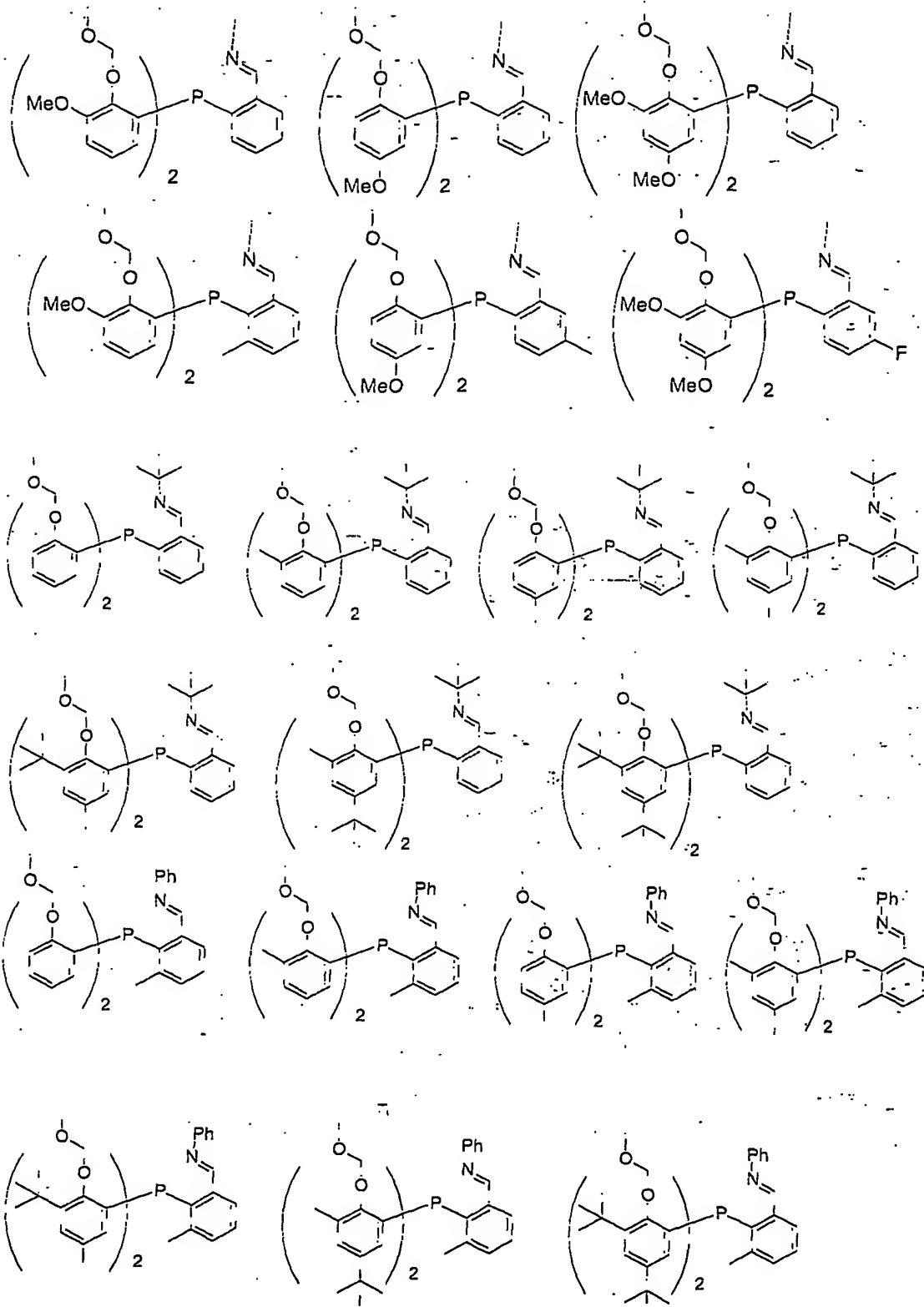
- 15 上記反応は例えば、前記式(23C)で示される化合物に金属水素化物または水素を加えることによって行うことができる。反応温度は、通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは、-80℃~100℃の範囲である。

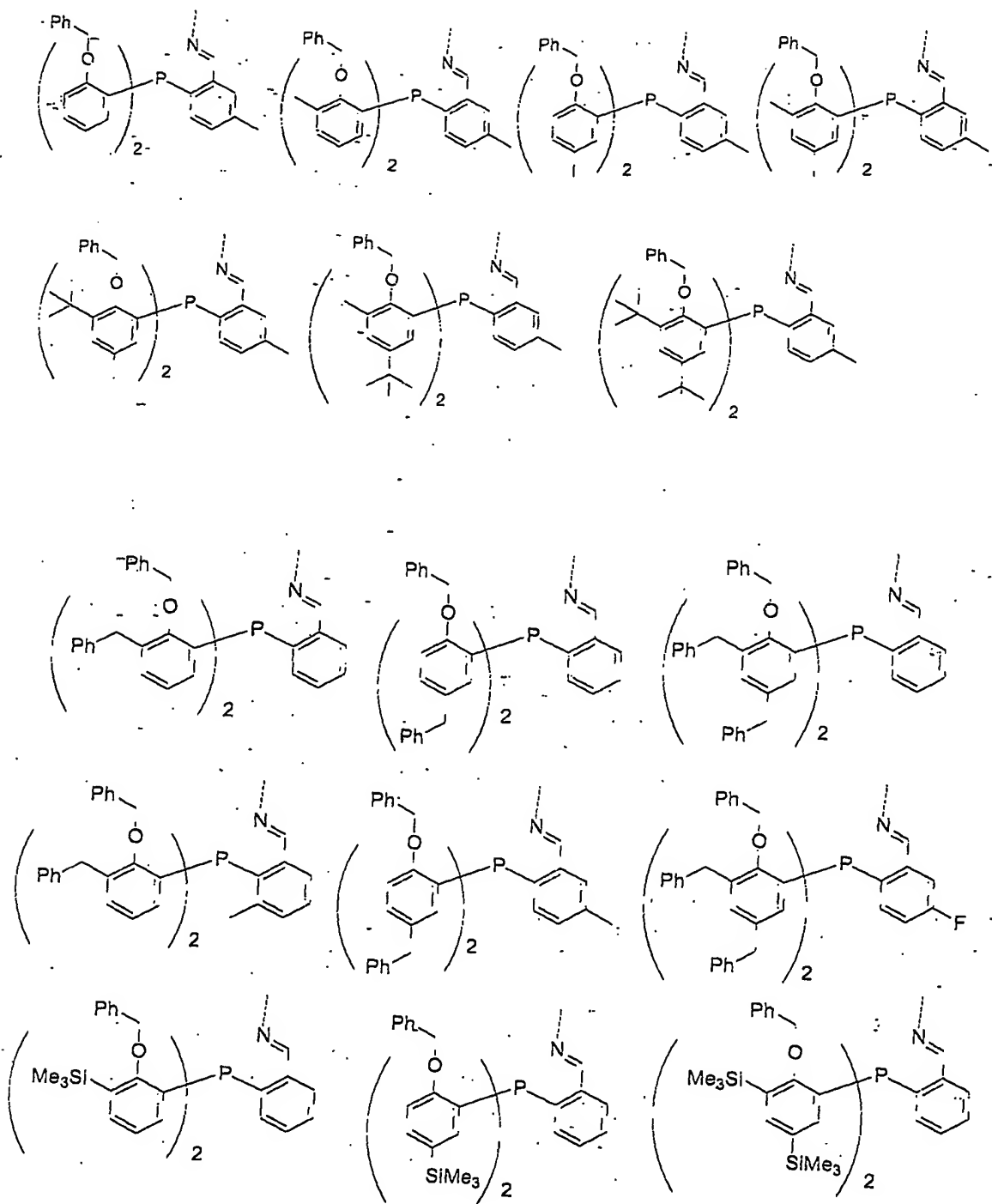
- 得られた反応混合物から通常の方法、例えば溶媒を留去するなどの手法により、式(23B)で示されるホスフィン化合物を取得することができる。また必要に応じて、シリカゲルクロマトグラフィーなどの方法により精製できる。

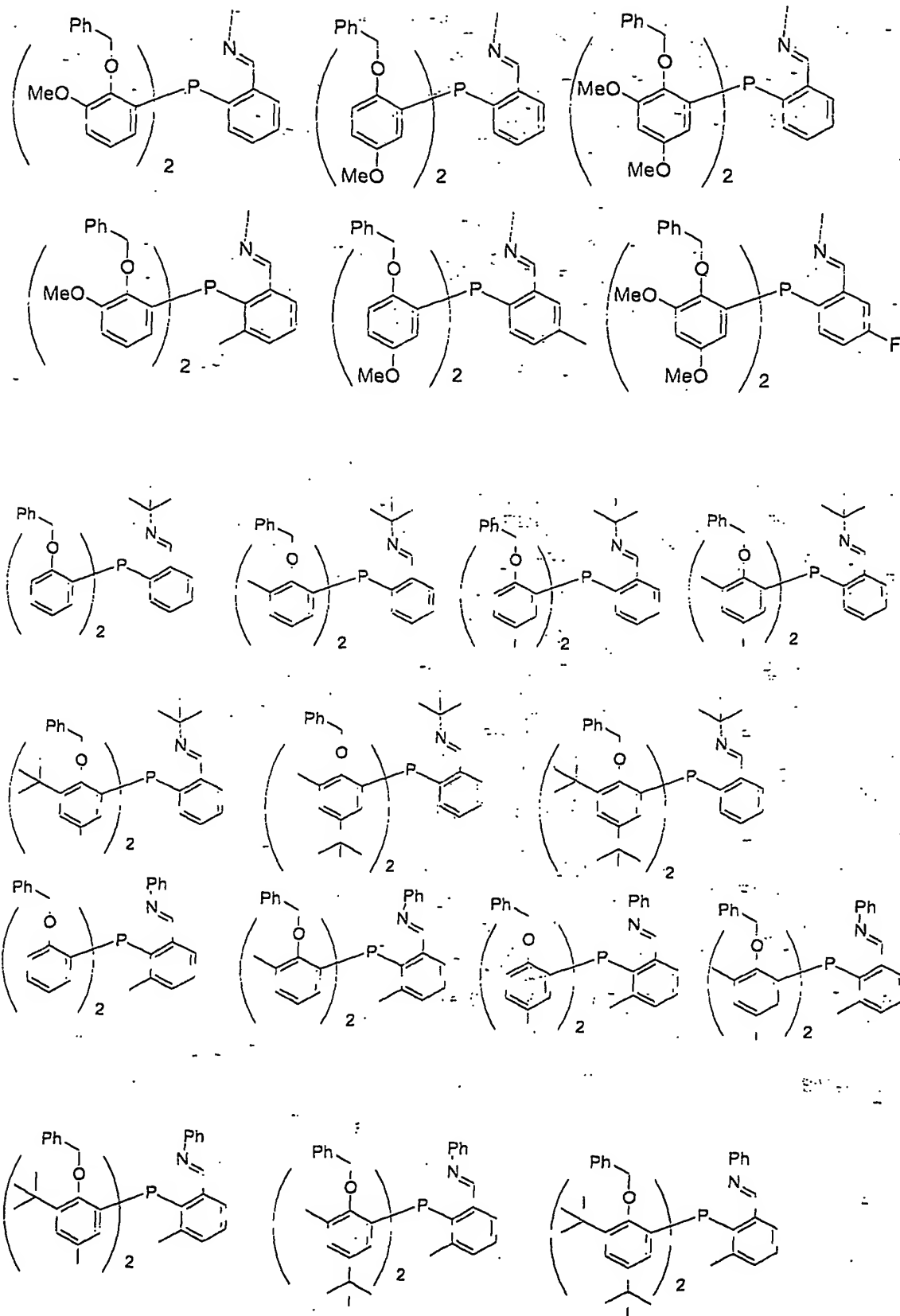
前記式(23C)で示される化合物としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

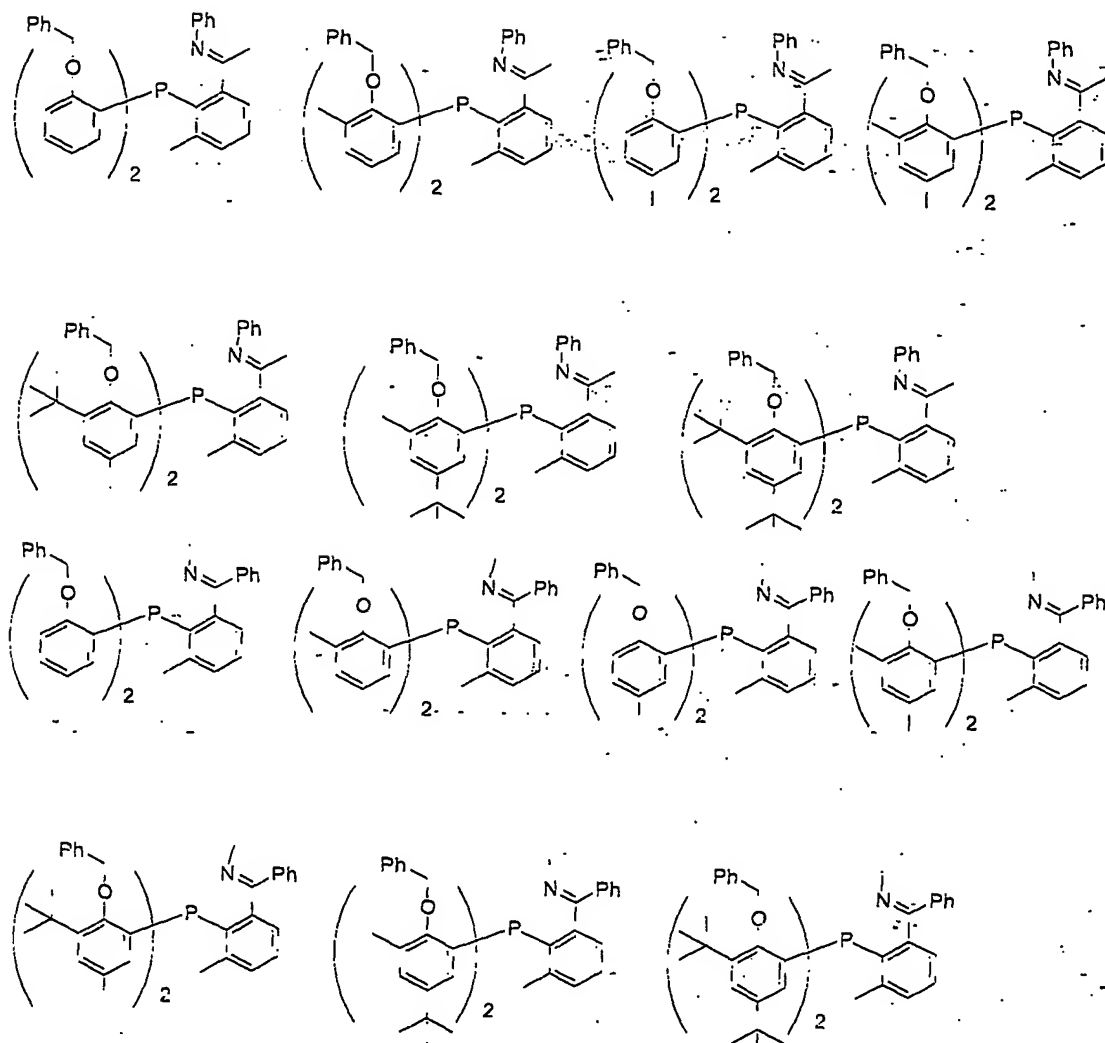






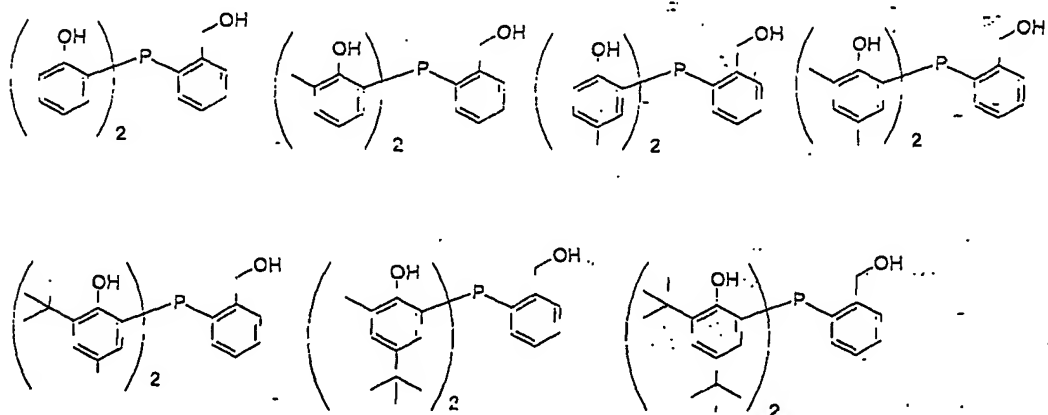




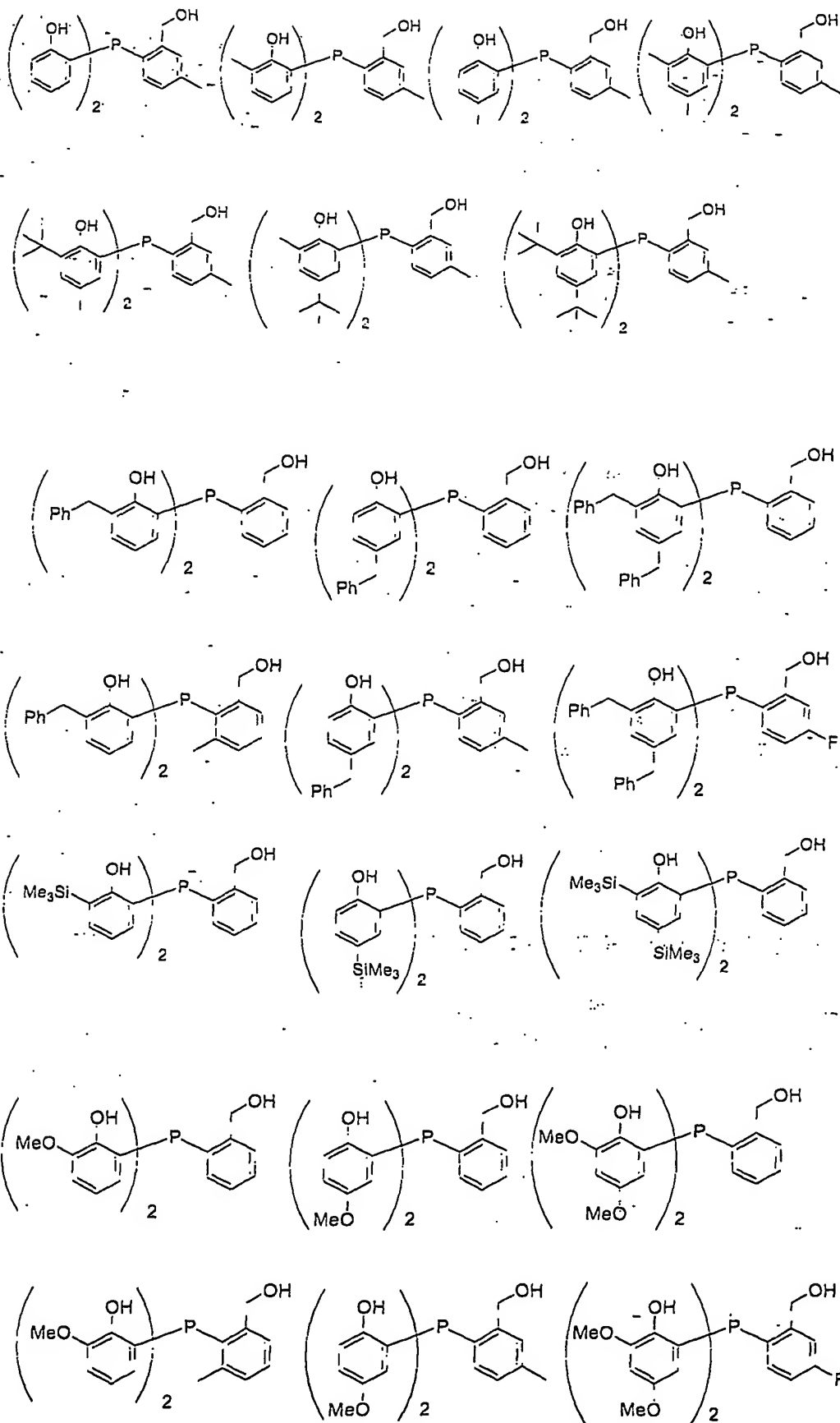


式(1)において G^2 が G^{24} である式(24A)の化合物としては、下記のものが例示される。

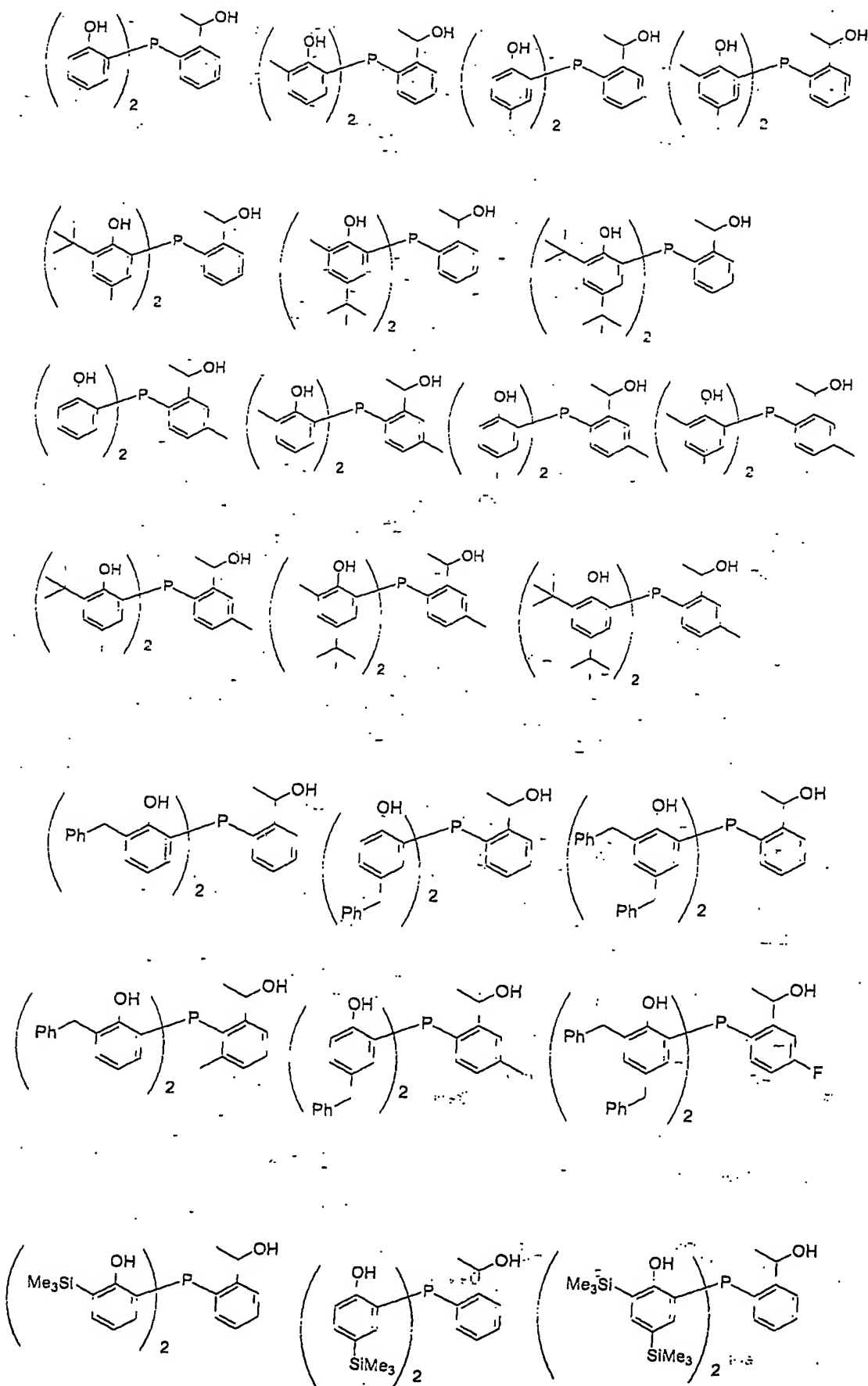
5

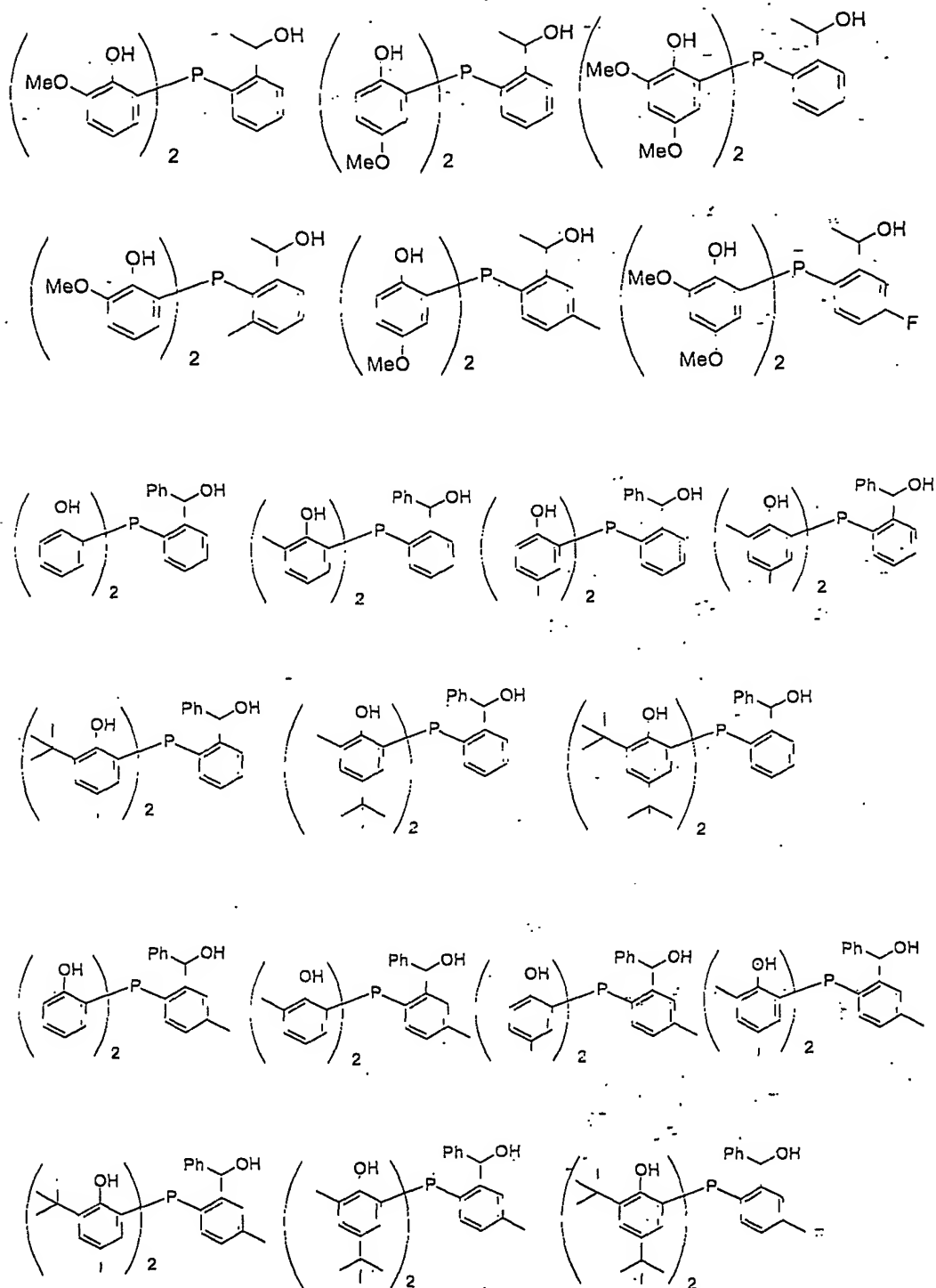


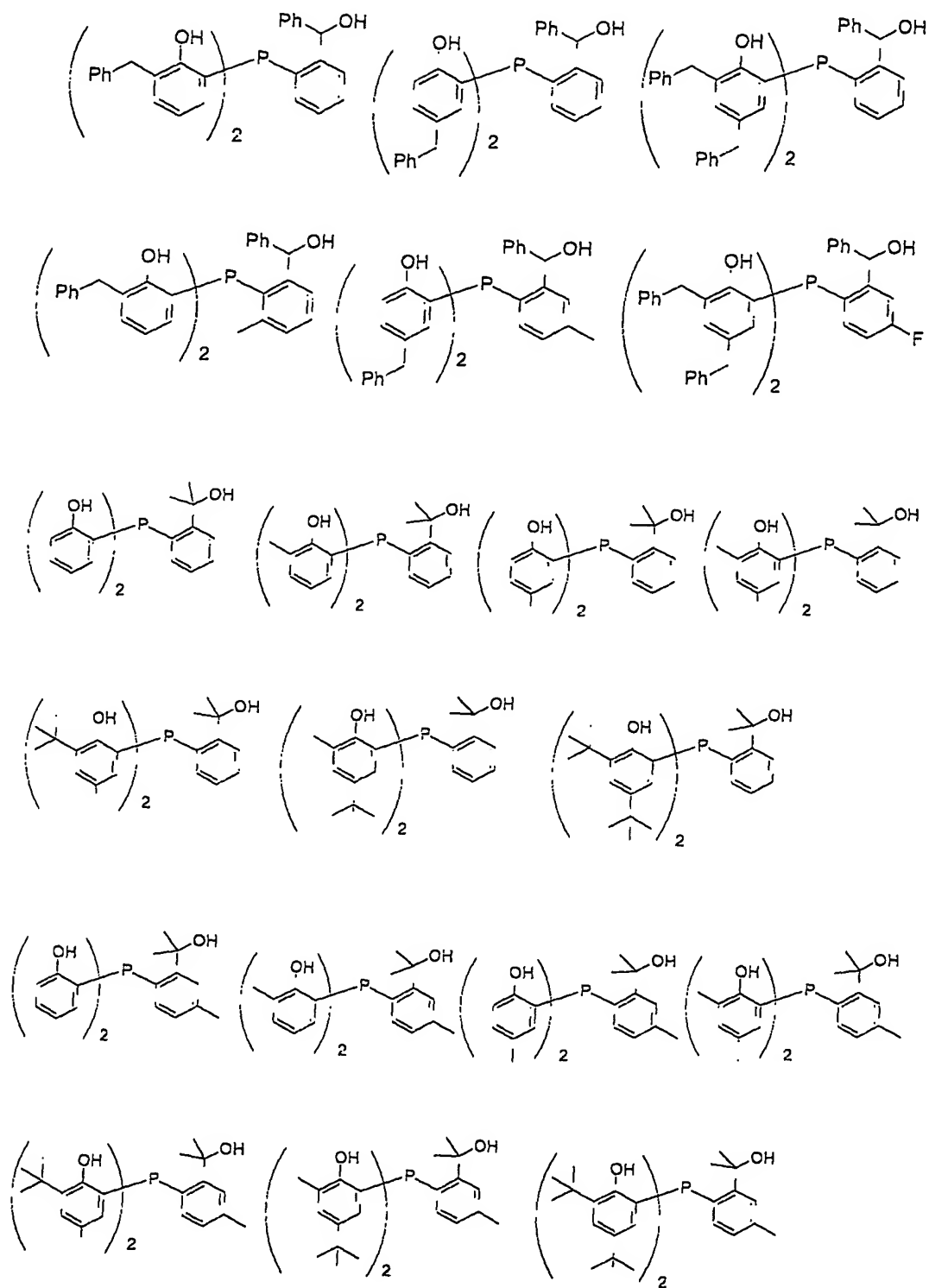
106



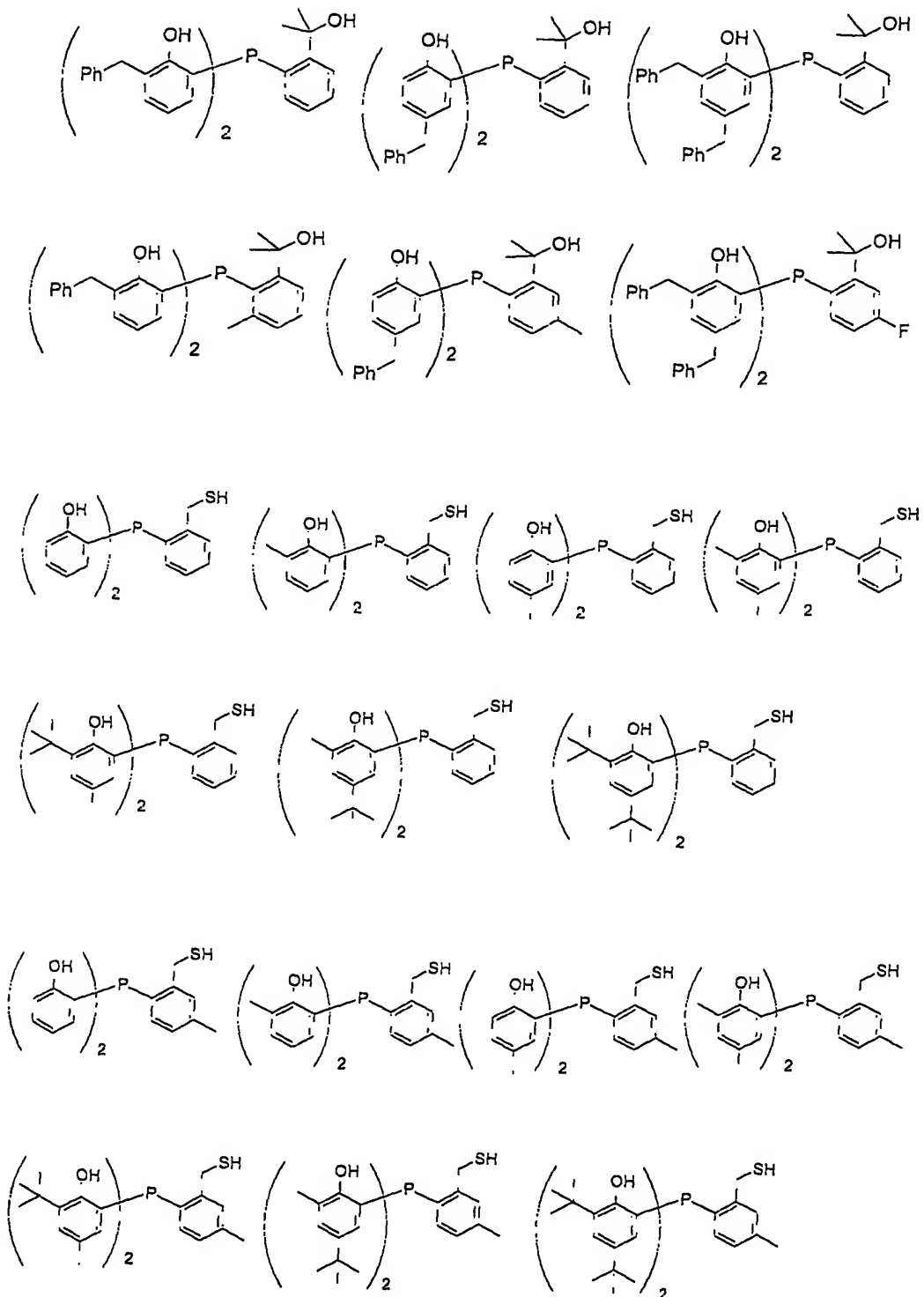
107



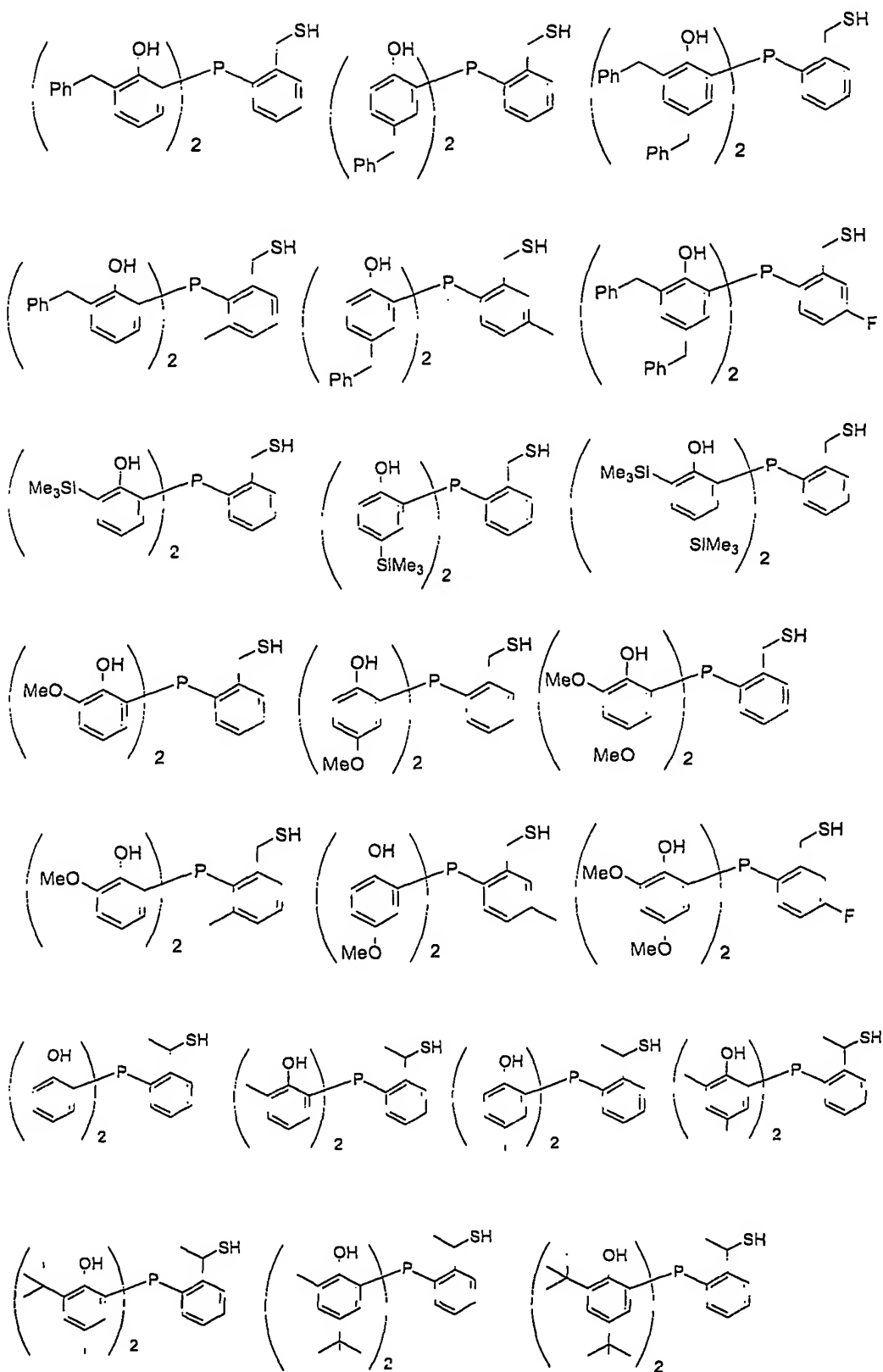


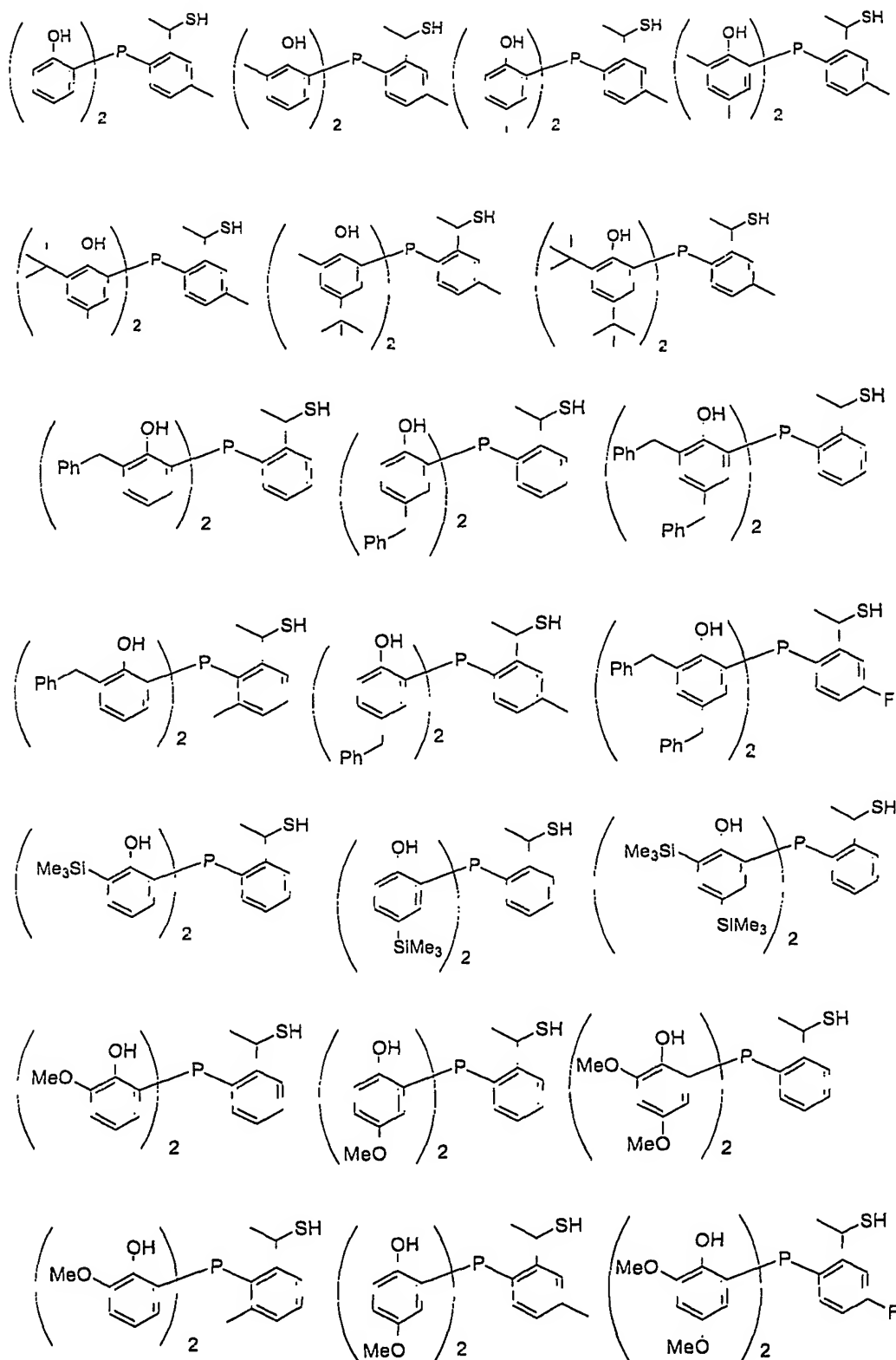


110



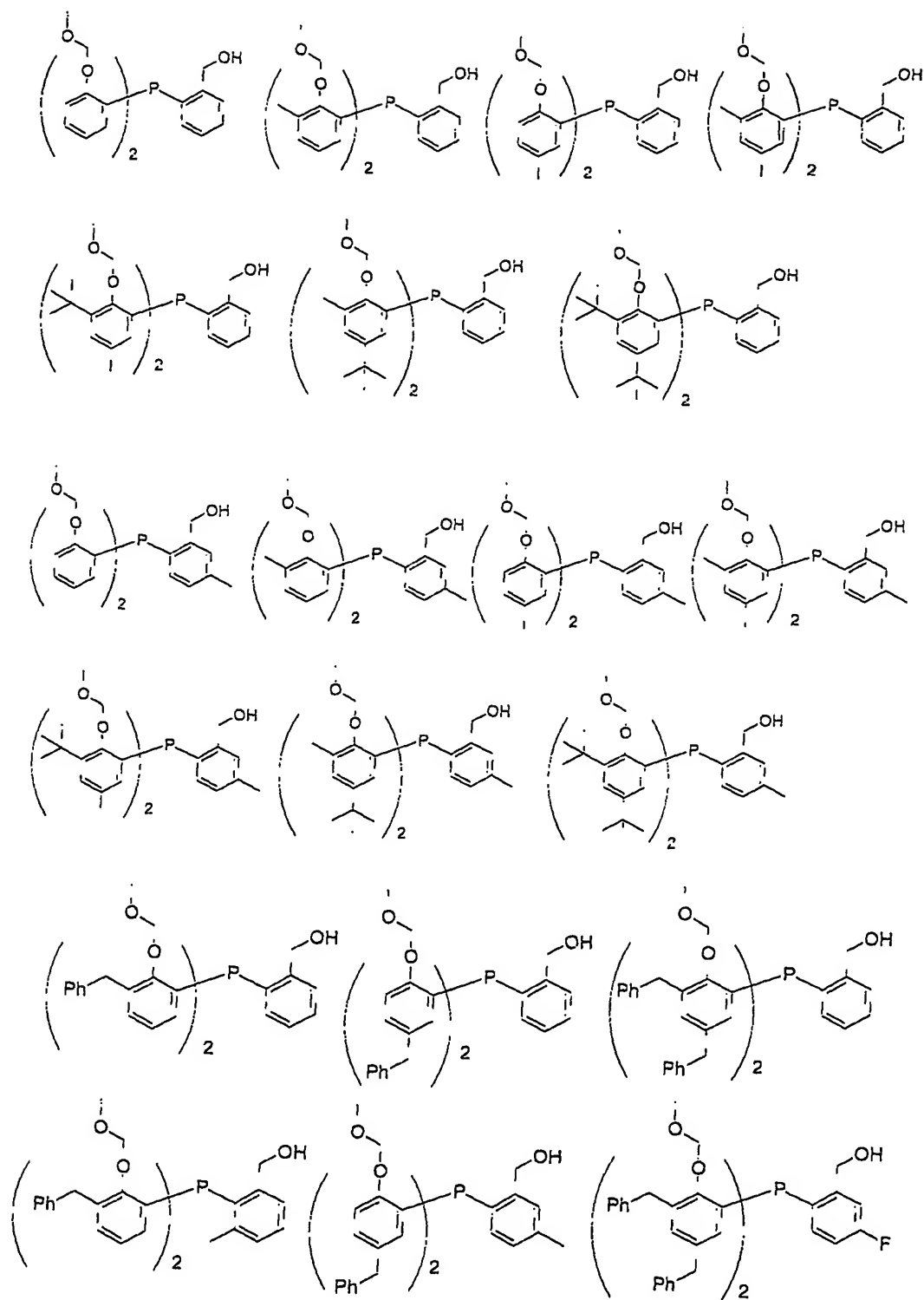
111

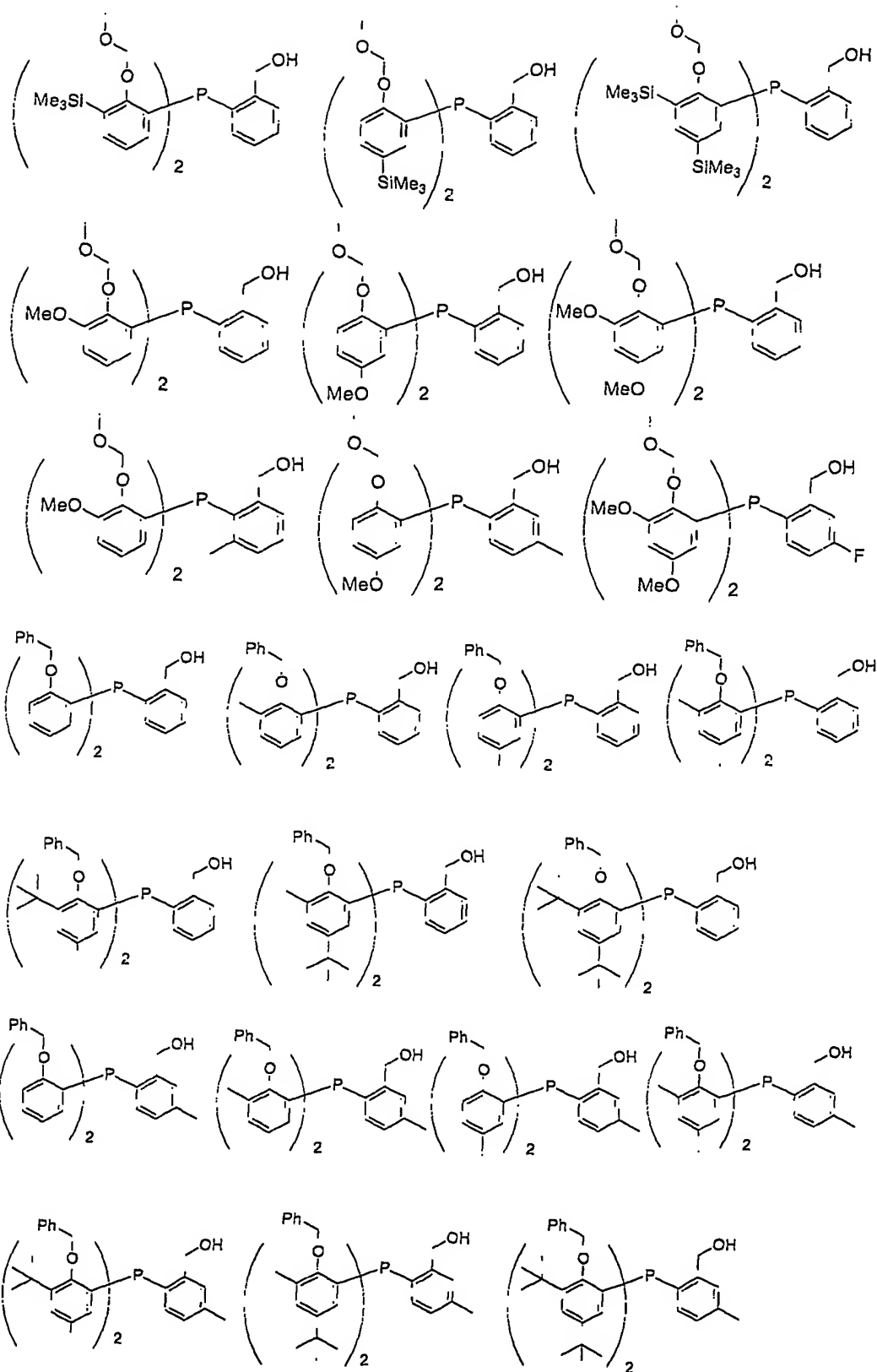


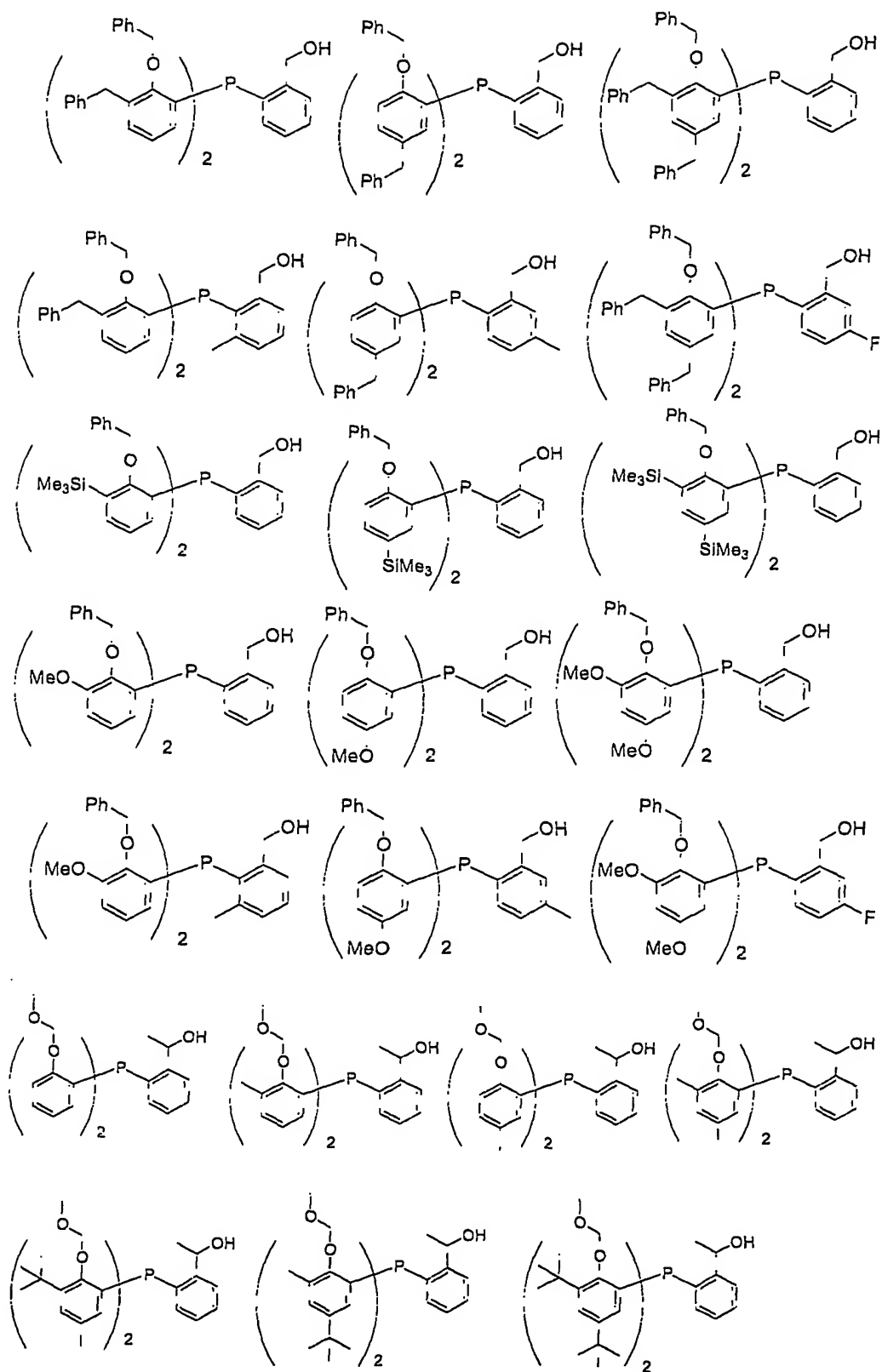


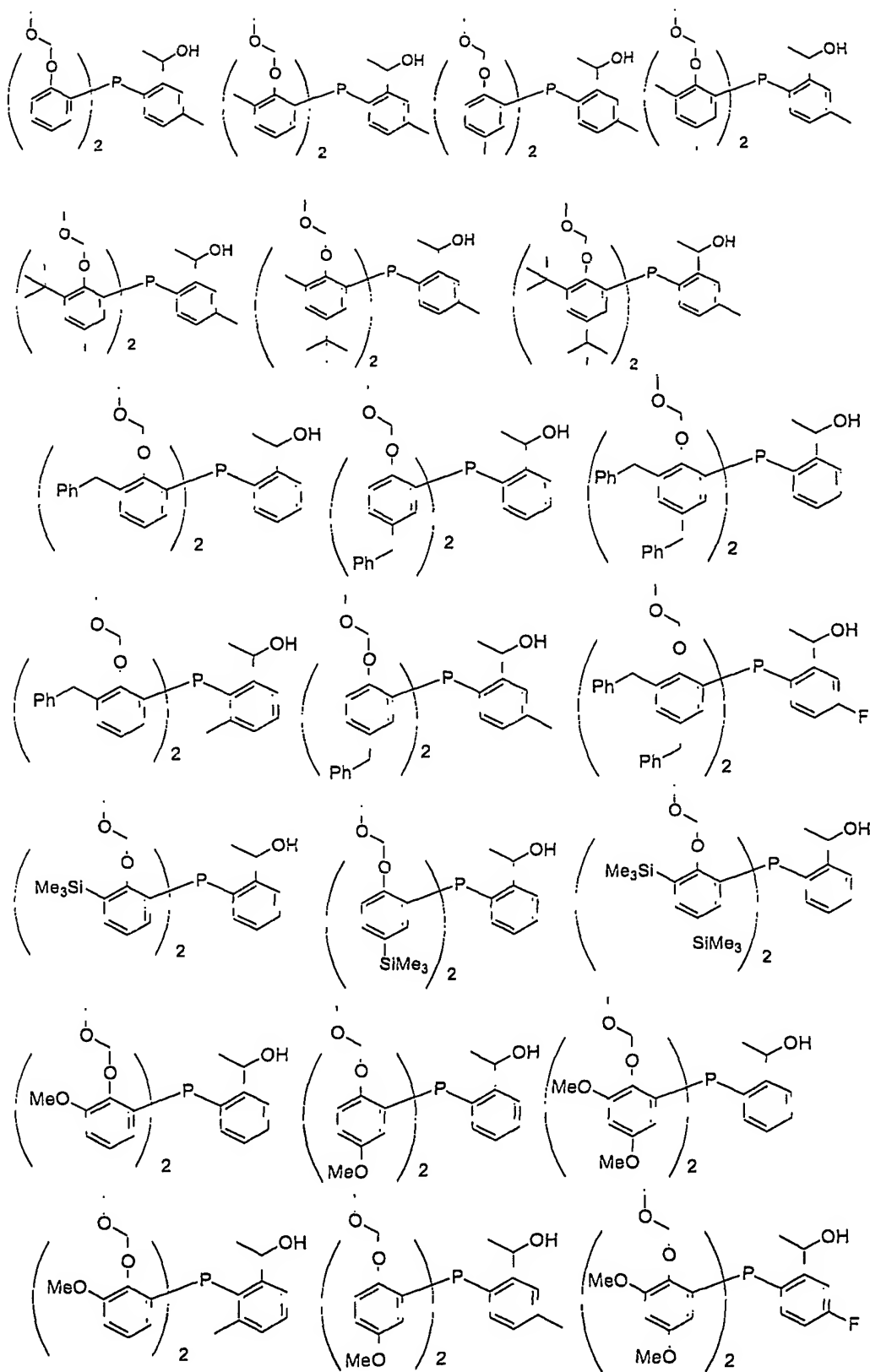
式(24B)で示されるホスフィン化合物もしくは式(1)において G^2 が G^{24} である化合物としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

113

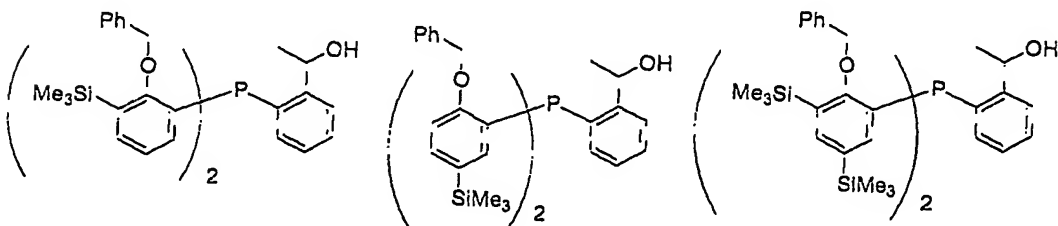
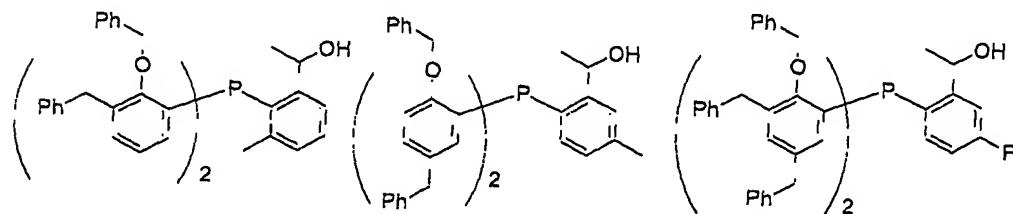
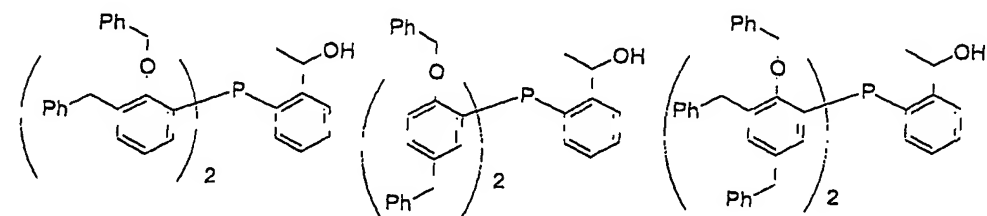
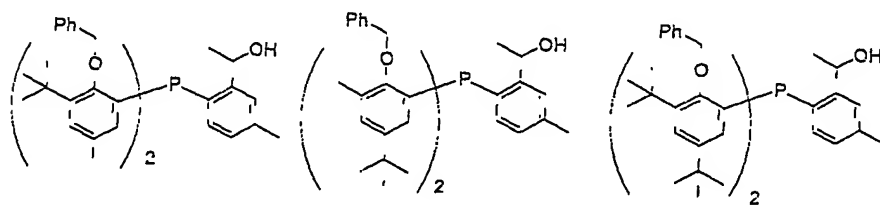
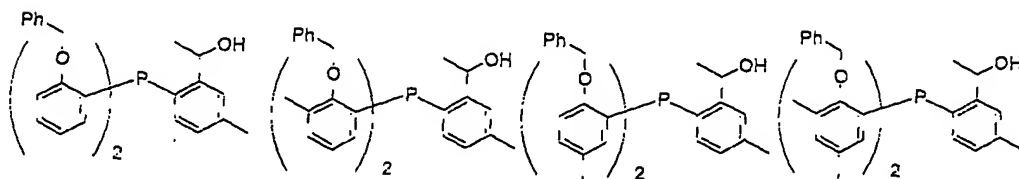
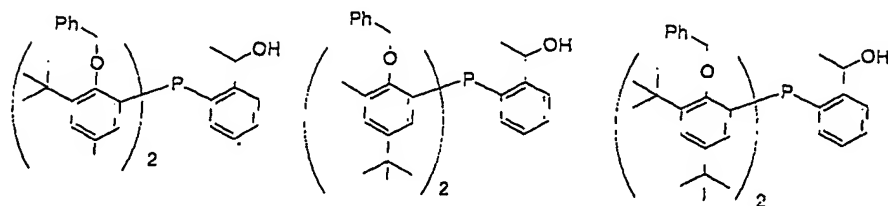
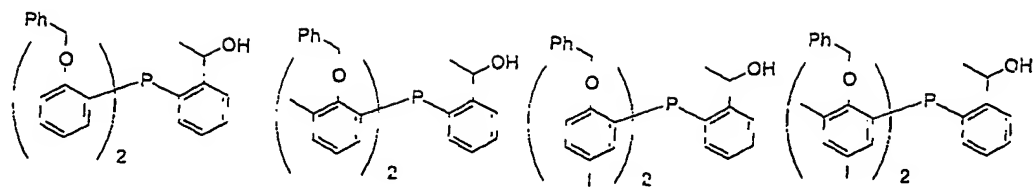


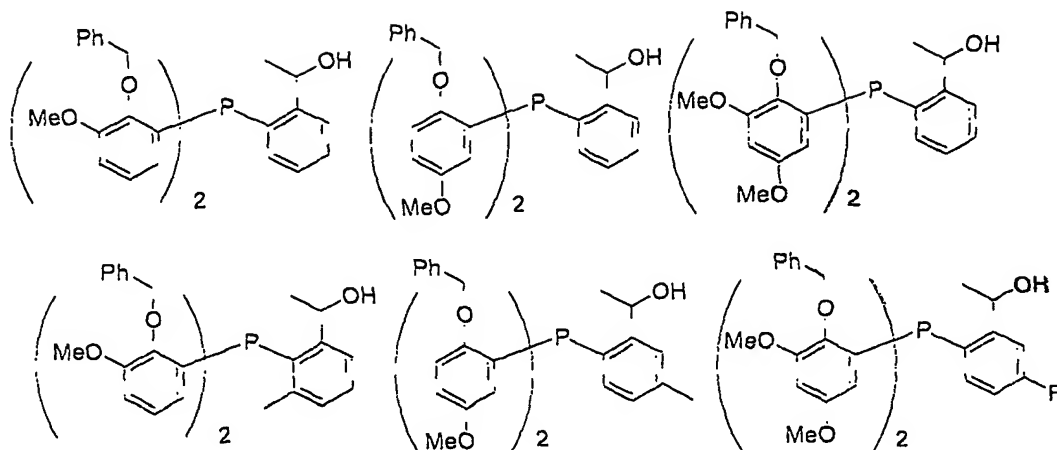






117





式(24B)で示されるホスフィン化合物は、式(24C)で示されるホスフィン化合物と金属水素化物または式(24D) $R^{16}-Y$

- 5 (式中、 R^{16} および Y は前記のとおり。)で示される有機金属を反応させることにより製造することができる。

式(24C)で示されるホスフィン化合物、金属水素化物または式(24D)で示される有機金属の反応モル比は特に限定されないが、1:0.1から1:10の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:0.5から1:5の範囲である。

- 10 上記反応における金属水素化物とは、例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素亜鉛、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、トリエチル水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、トリ(*tert*-ブトキシ)水素化アルミニウムリチウムなどが挙げられる。

- また、式(24D)で示される有機金属とは例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチド、リチウムアセチド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物；メチルブROMAGネシウム、エチルブROMAGネシウム、フェニルブROMAGネシウム、トリルブROMAGネシウム、ベンジルブROMAGネシウムなどの有機マグネシウムハライドと
- 15
- 20 といった有機アルカリ土類金属ハライドなどが挙げられる。

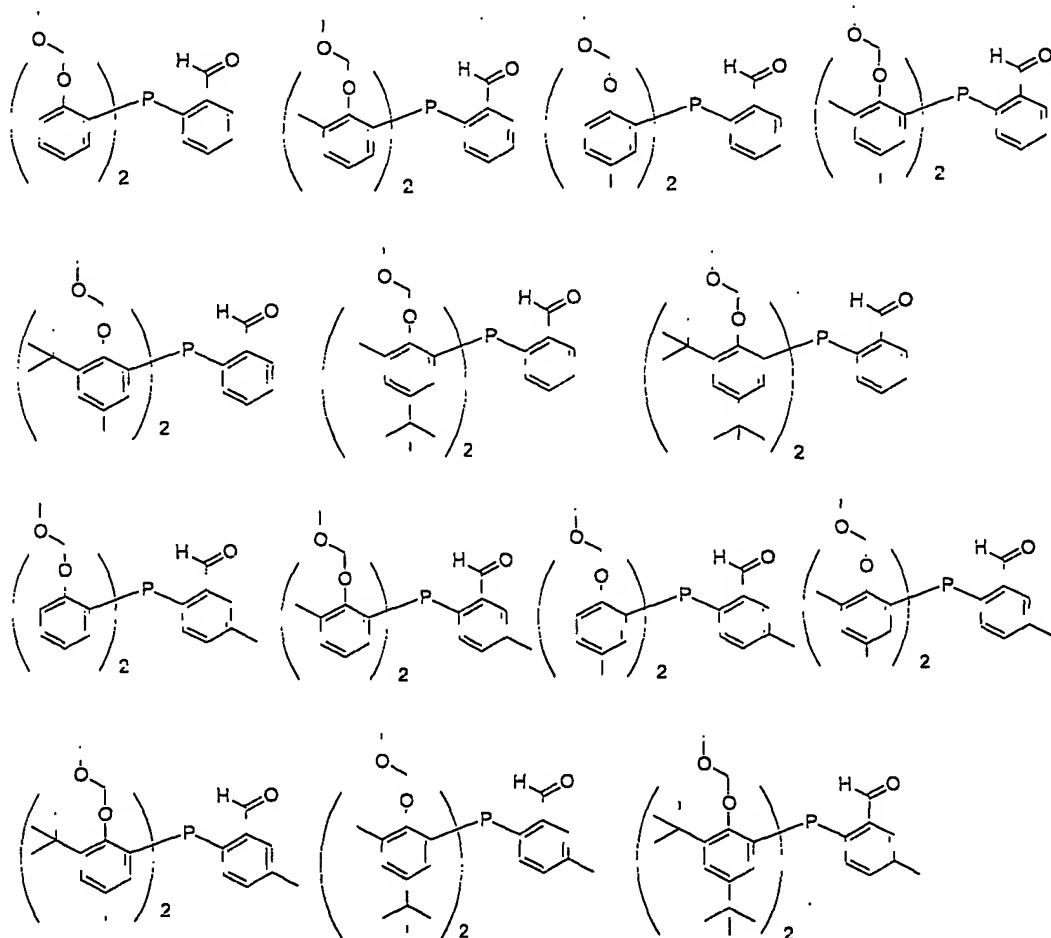
- 上記反応は通常、有機溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系
- 25

溶媒といった非プロトン性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのプロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(24C)で示されるホスフィン化合物に対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

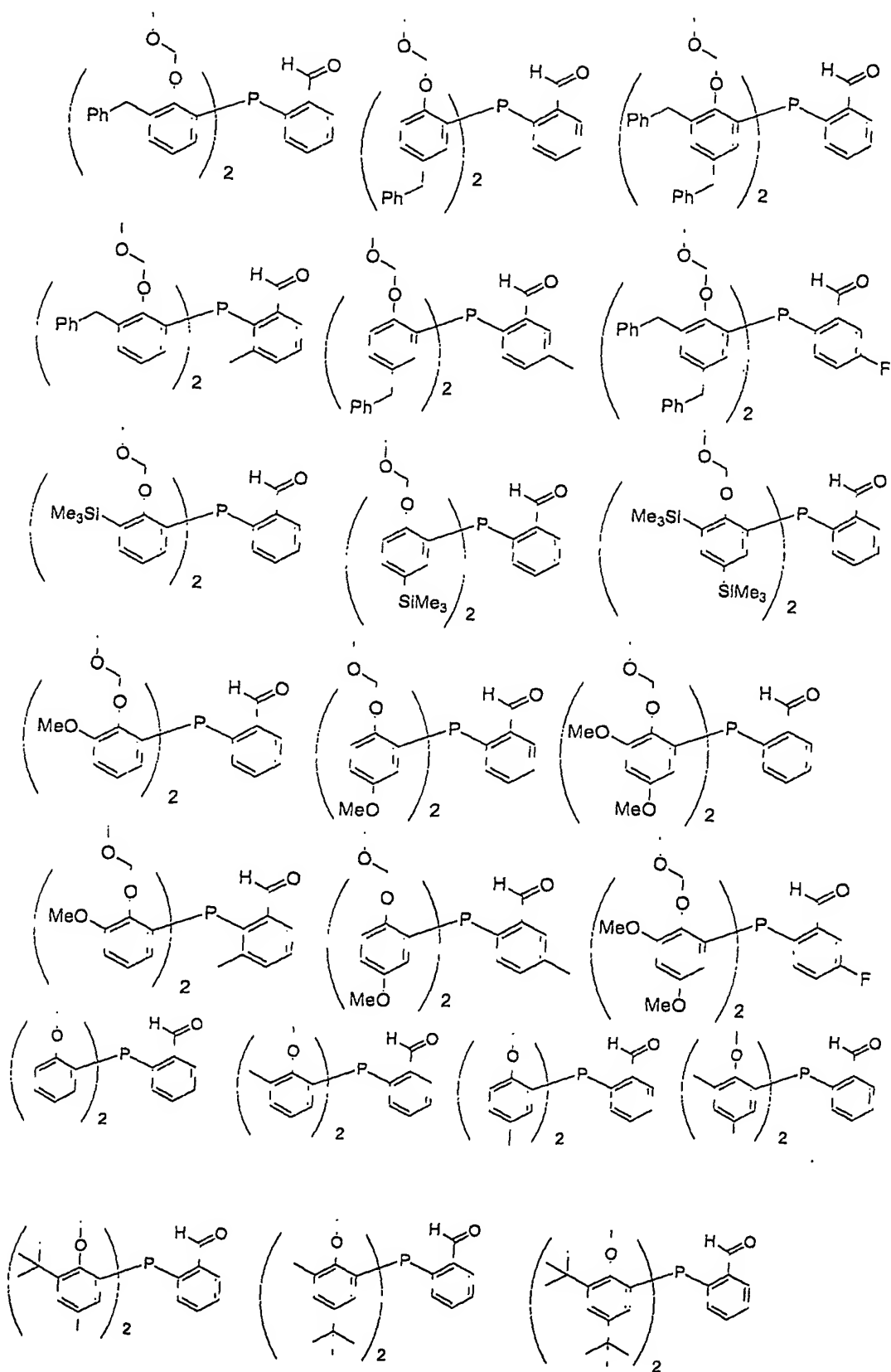
- 5 上記反応の温度は通常、 -100°C 以上溶媒の沸点以下、好ましくは $-80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲である。

反応後、得られた反応混合物から通常の方法、例えば溶媒を留去するなどの手法により、式(24B)で示されるホスフィン化合物を取得することができる。また必要に応じてシリカゲルカラムクロマトグラフィーなどにより精製することもできる。

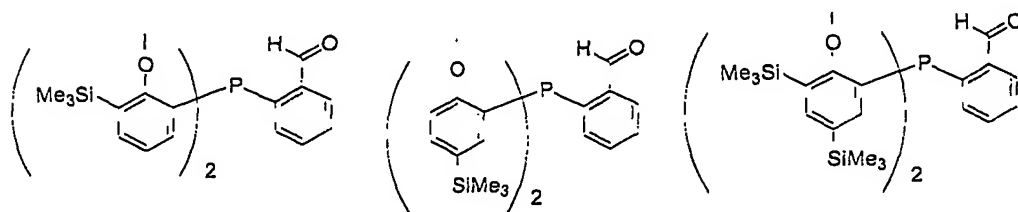
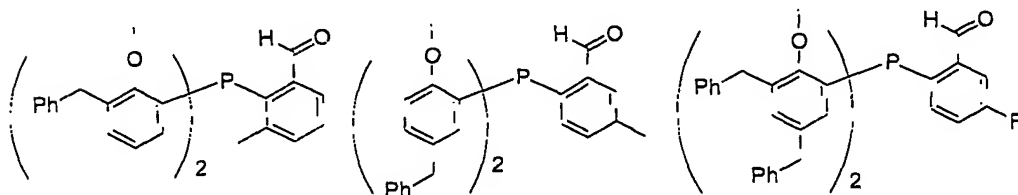
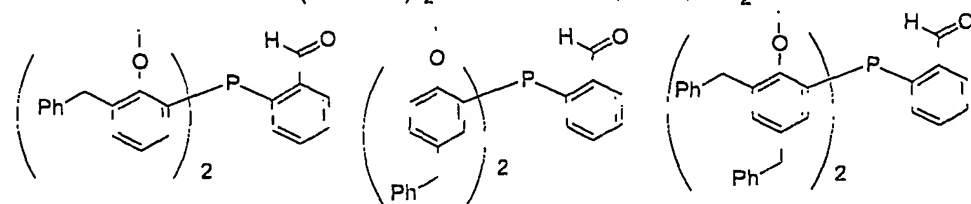
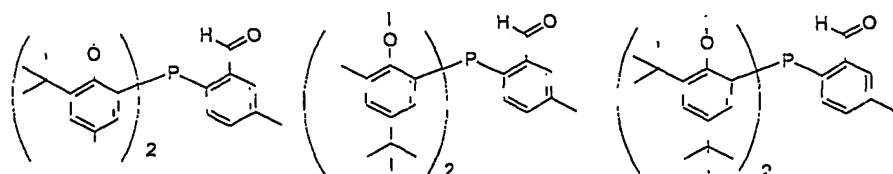
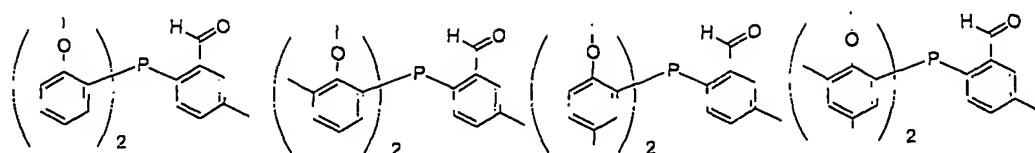
- 10 式(24C)で示される化合物としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。



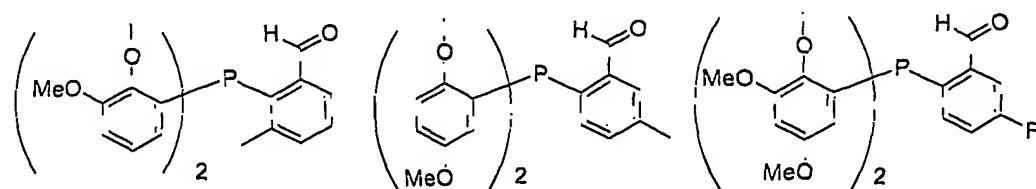
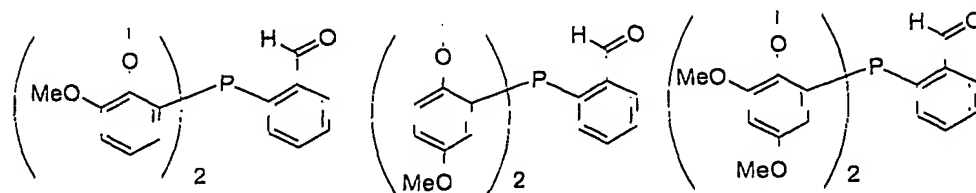
120



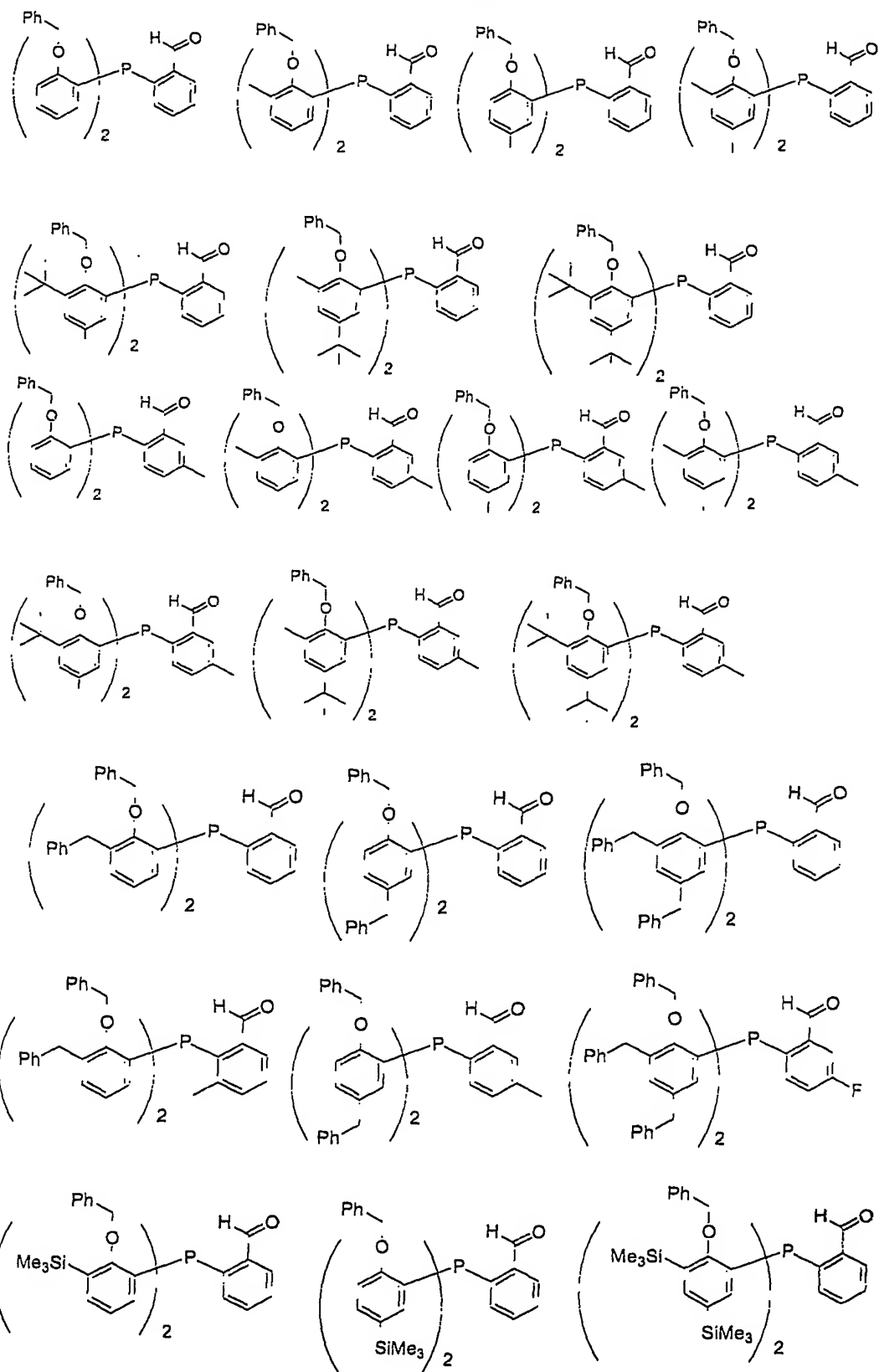
121



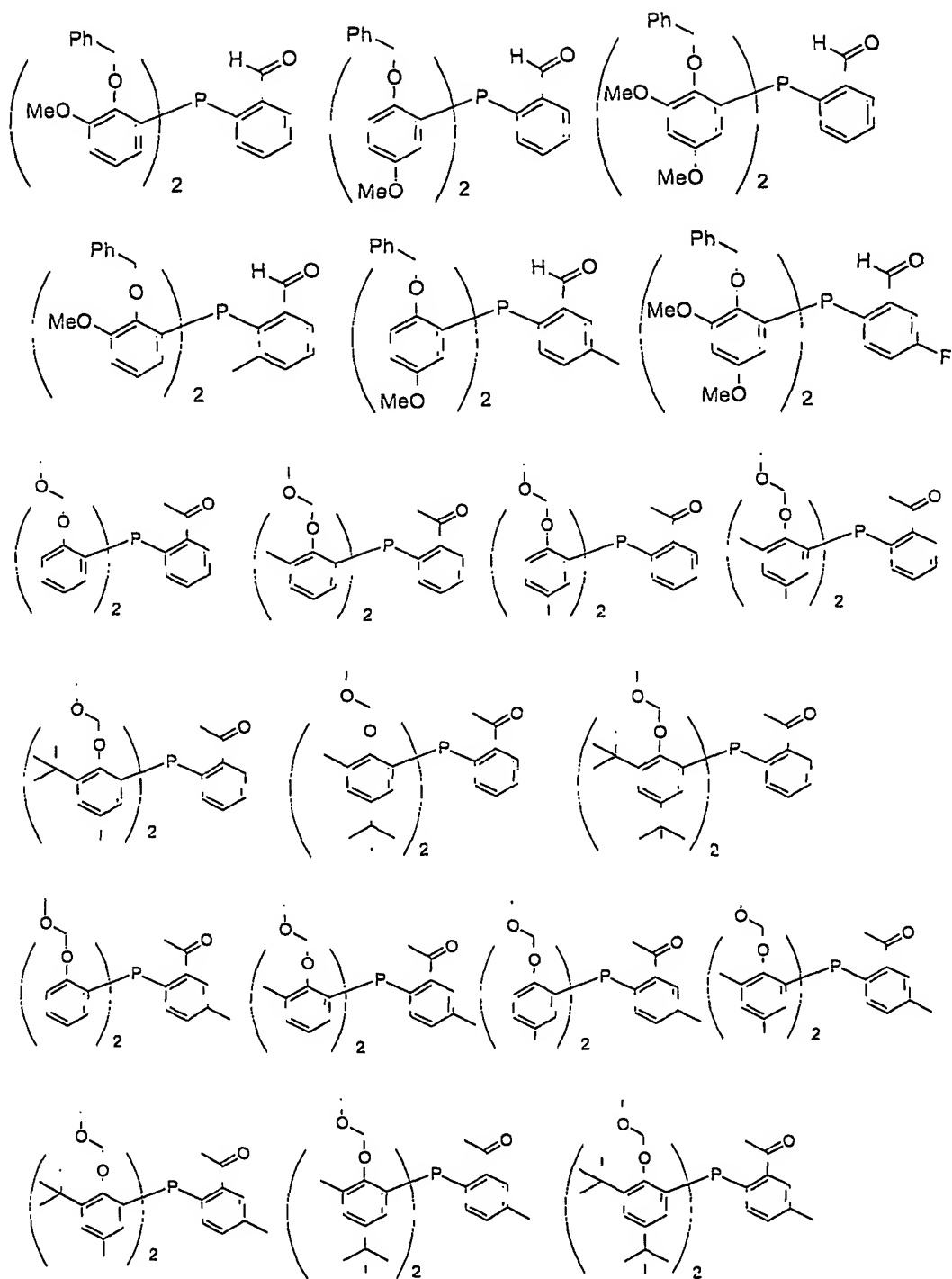
5

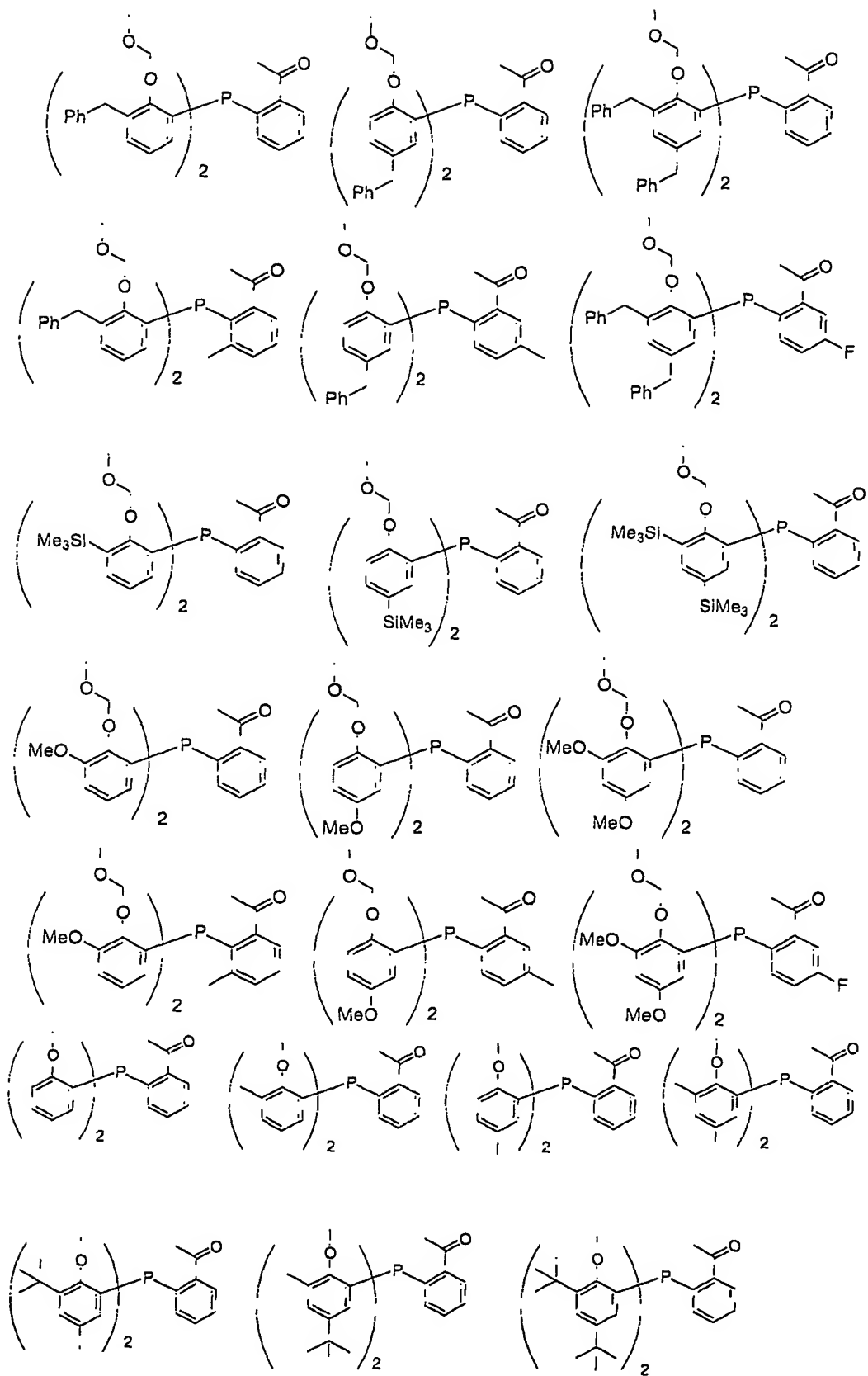


122

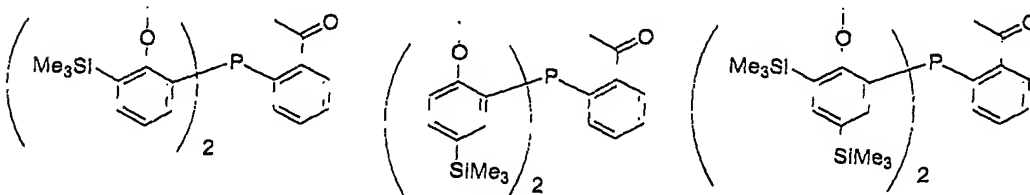
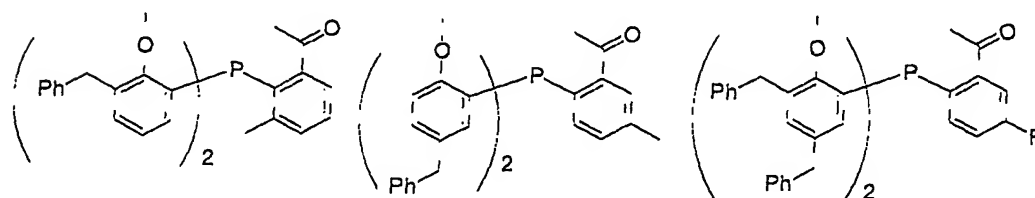
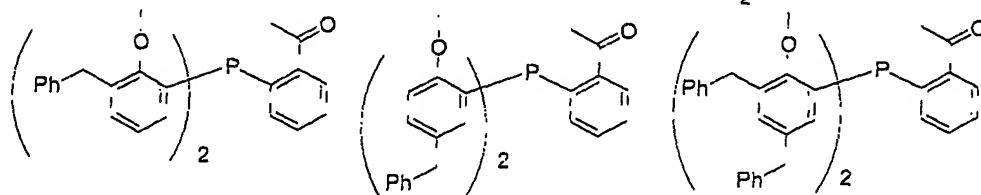
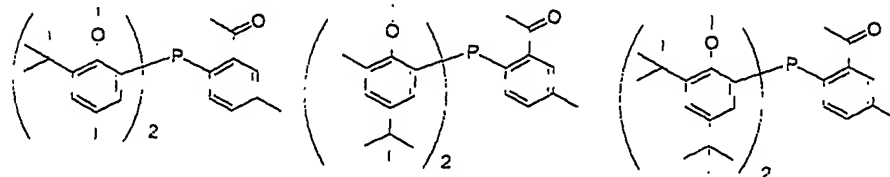
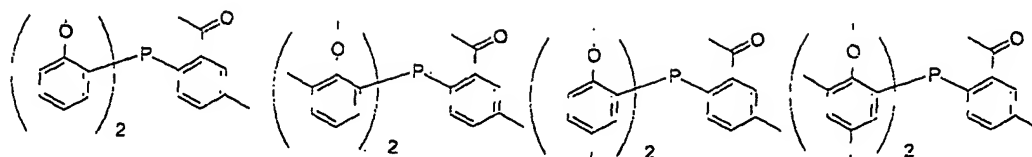


123

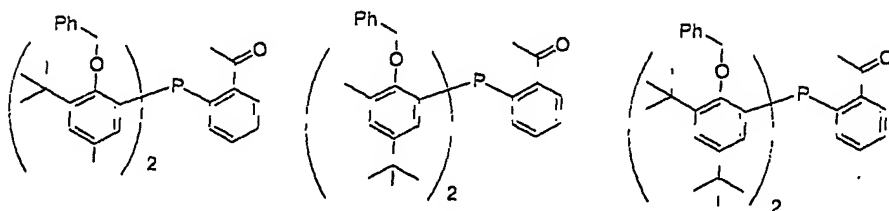
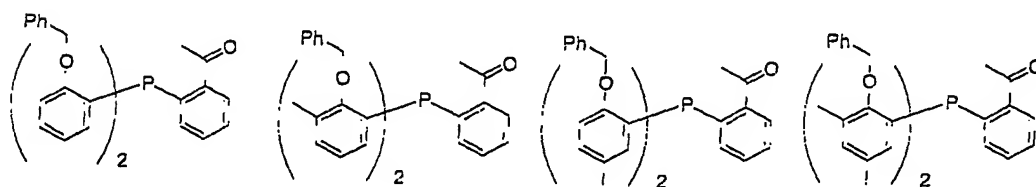




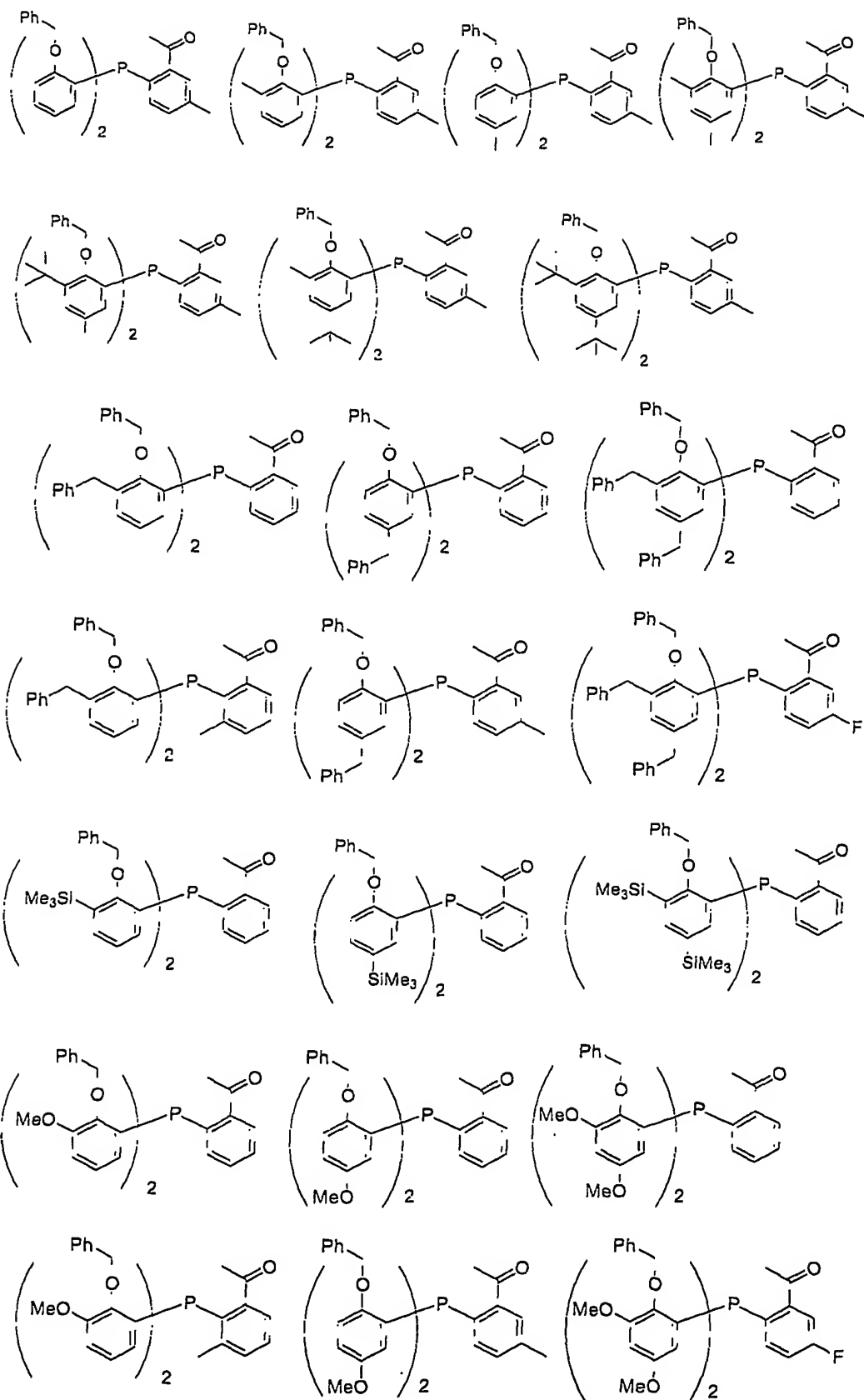
125



5



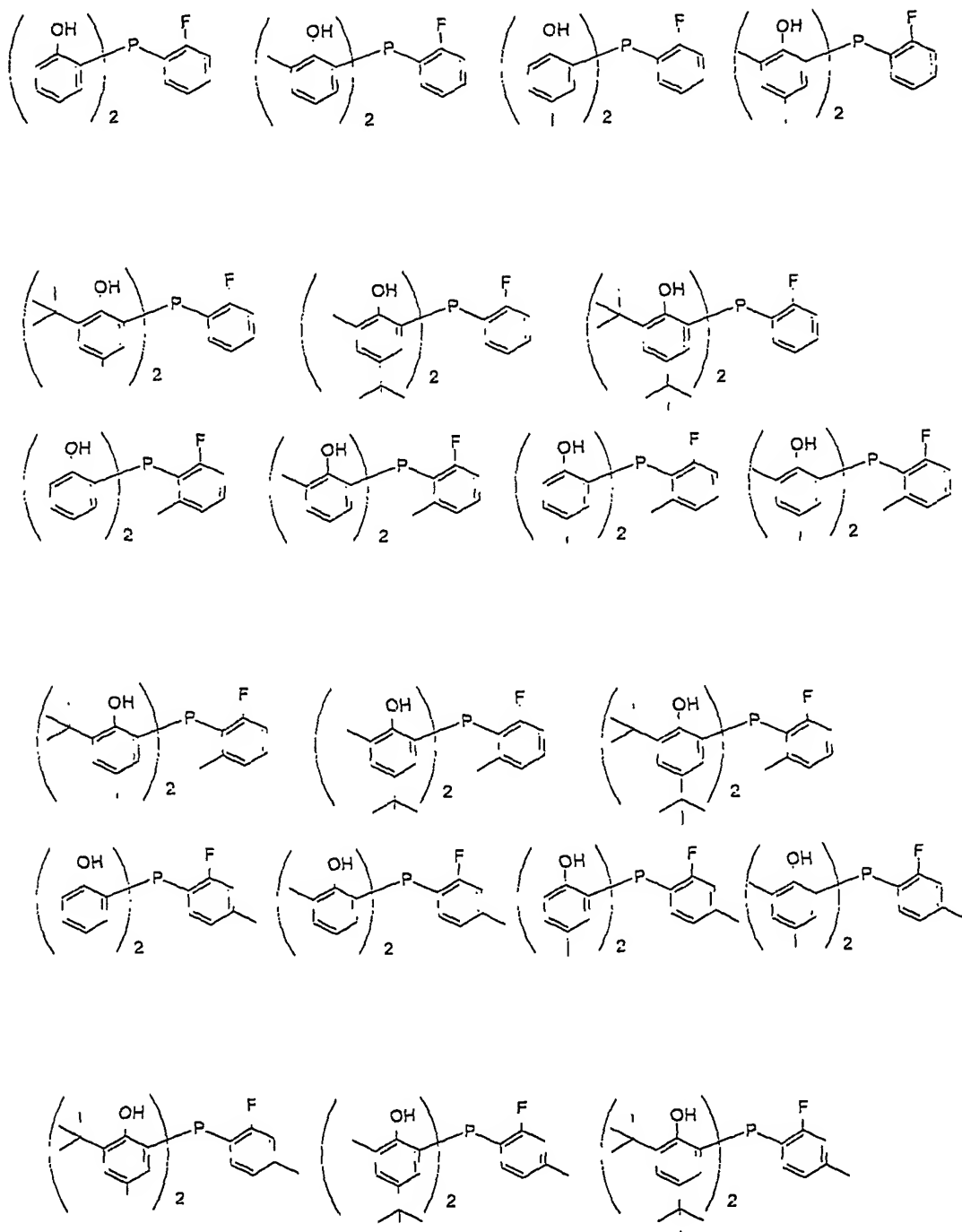
126



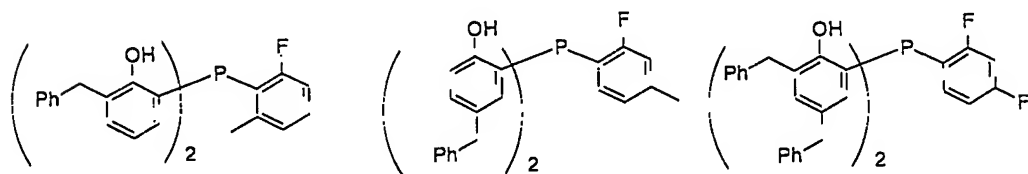
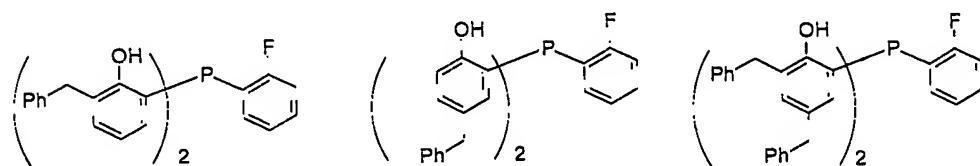
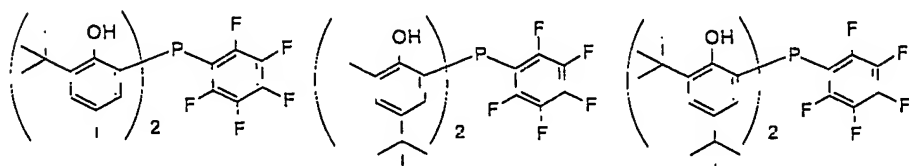
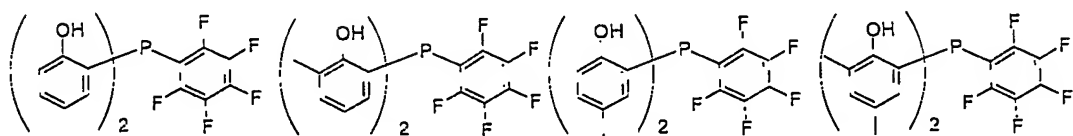
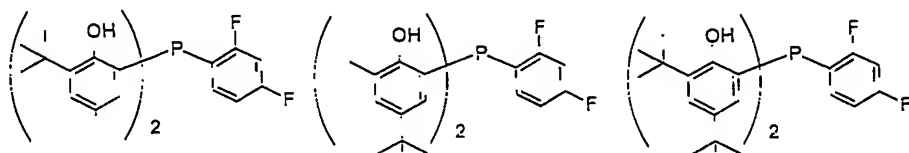
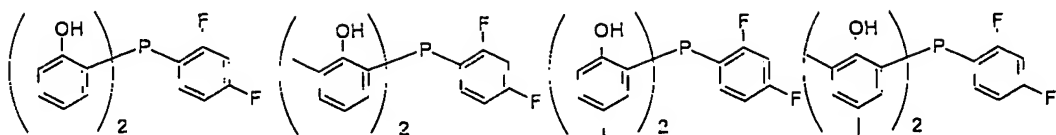
5

式(1)において G^2 が G^{25} の構造を有する化合物である式(25A)の化合物としては、下

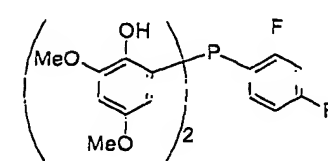
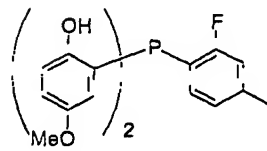
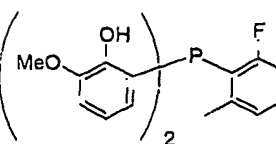
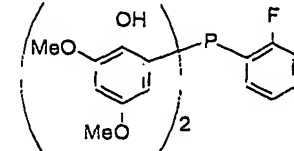
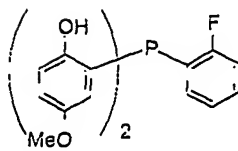
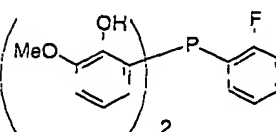
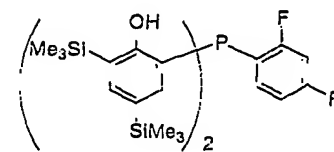
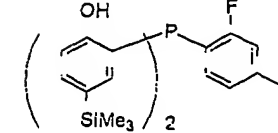
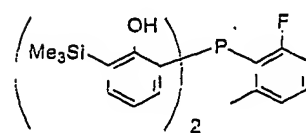
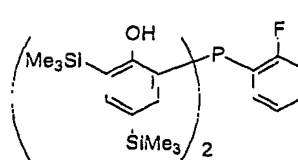
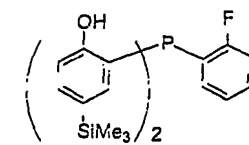
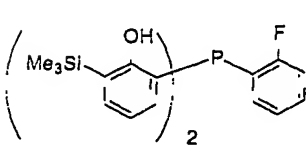
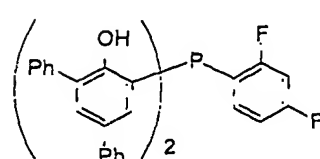
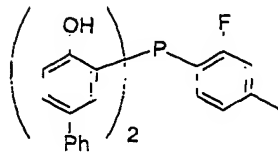
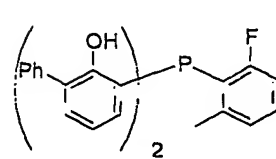
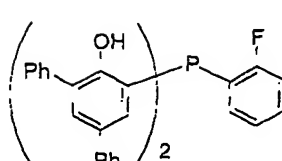
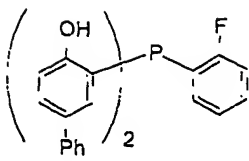
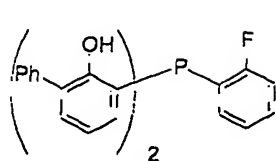
記の化合物が例示される。



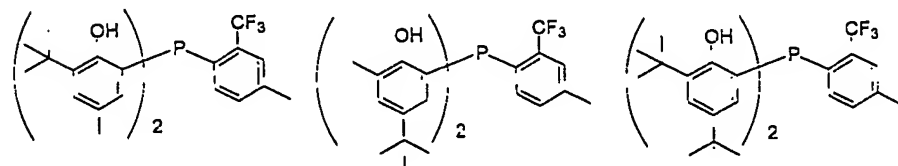
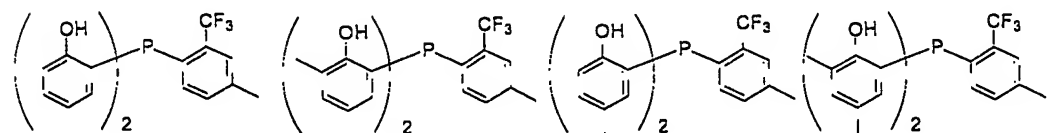
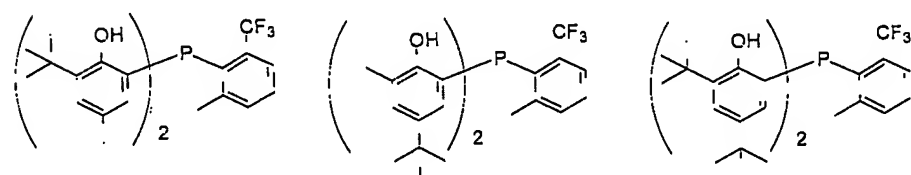
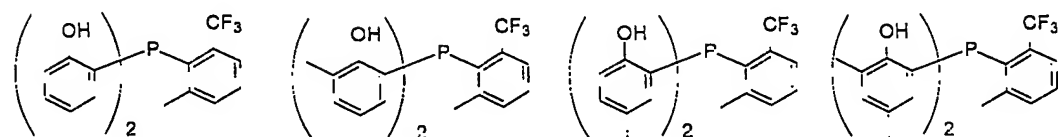
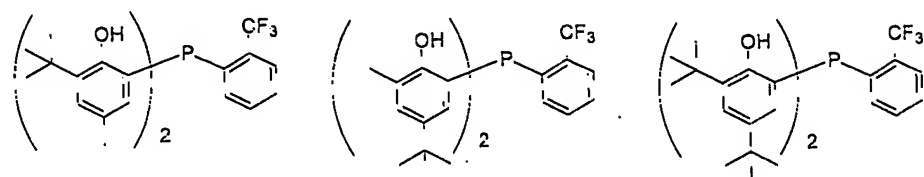
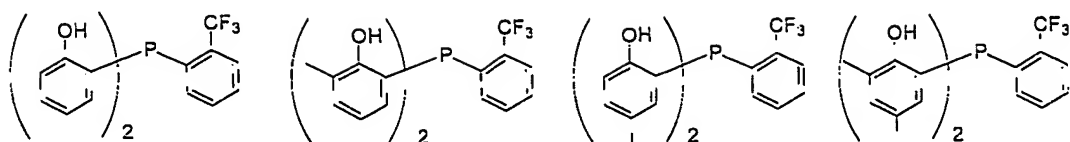
128



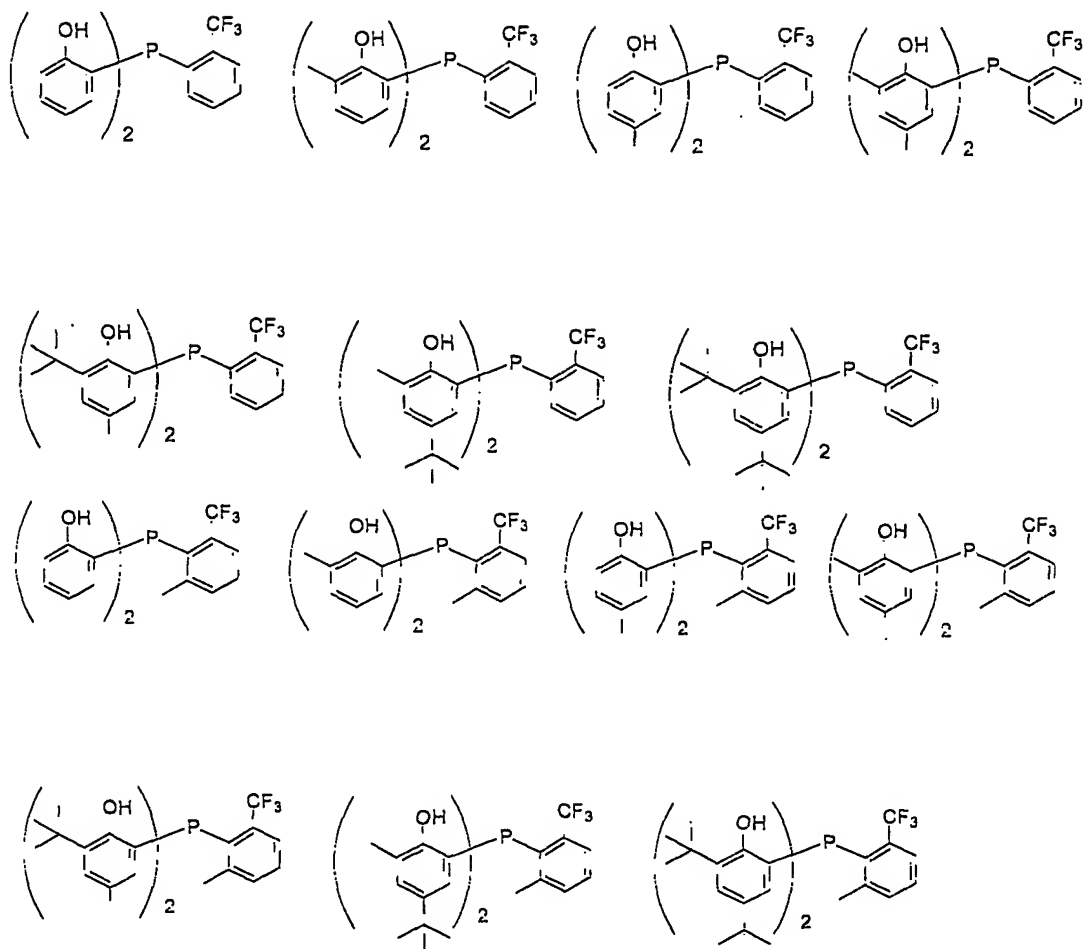
129



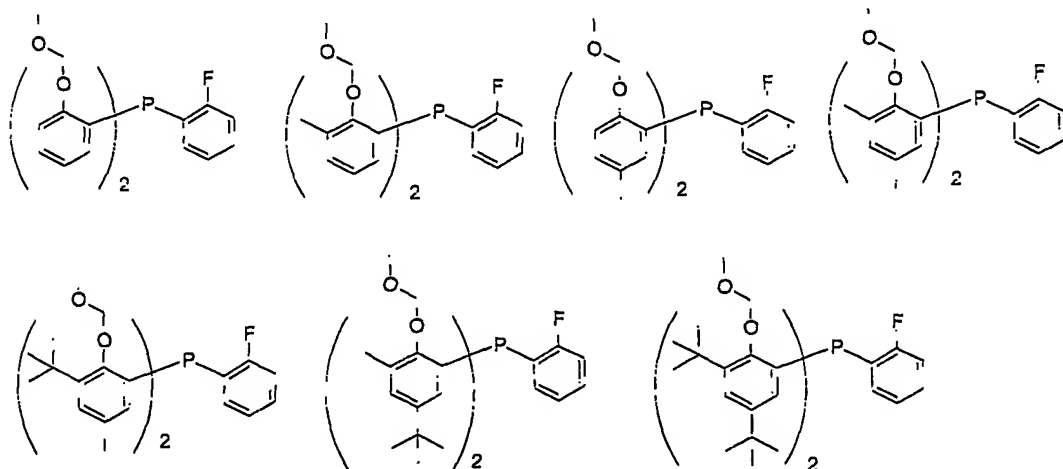
130



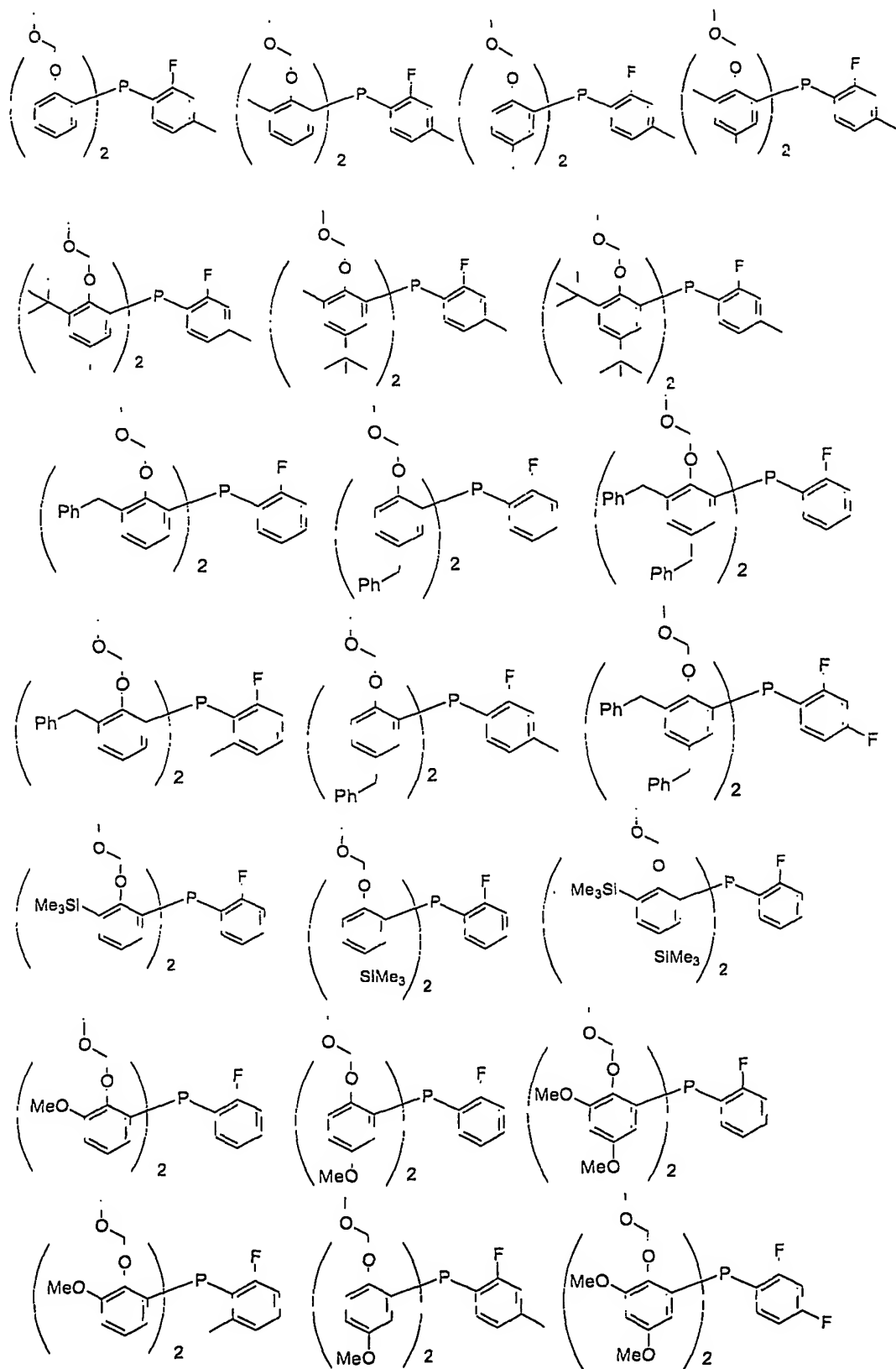
131



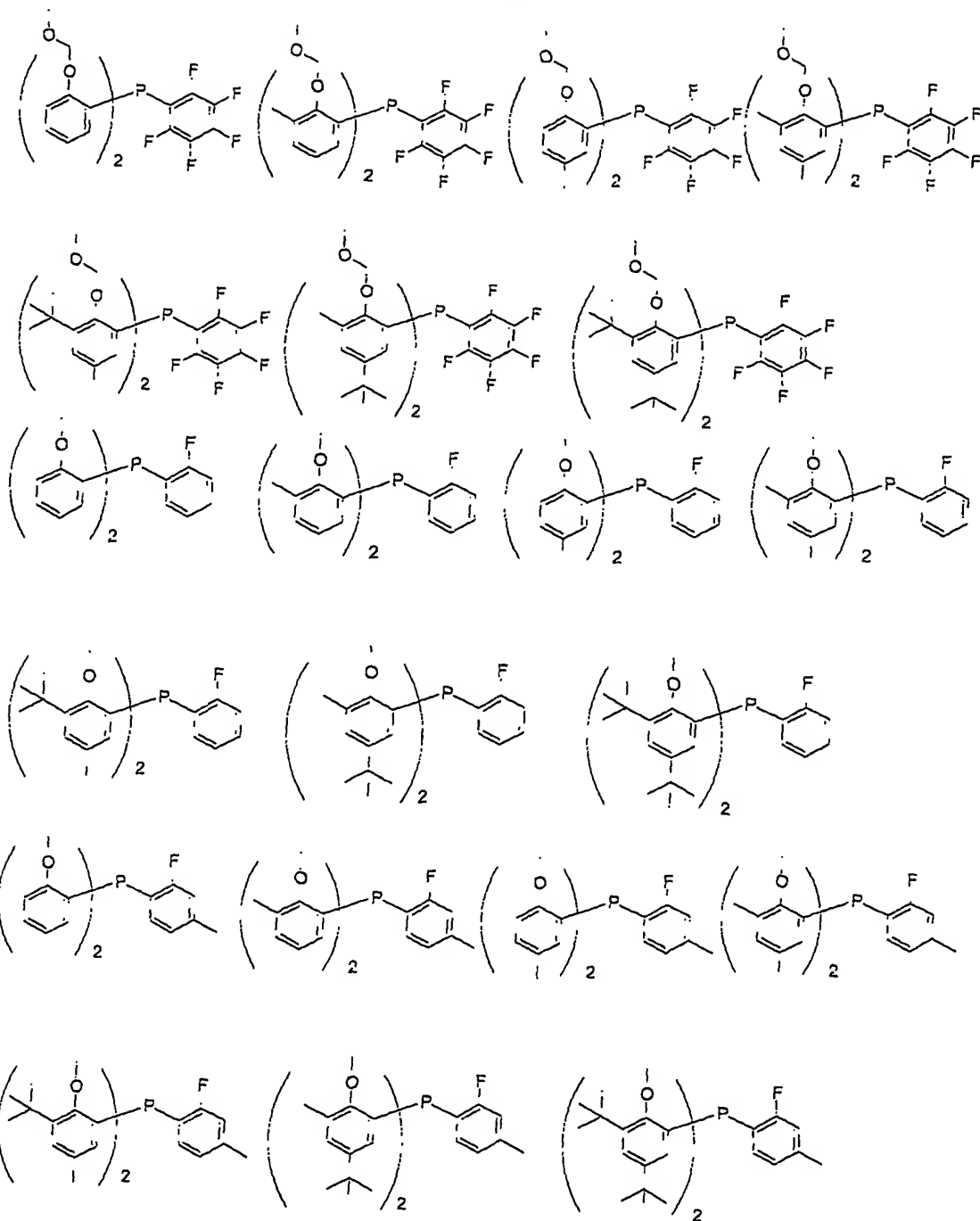
式(1)において G²が G²⁵である化合物および式(25B)で示されるホスフィン化合物の具体例としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。



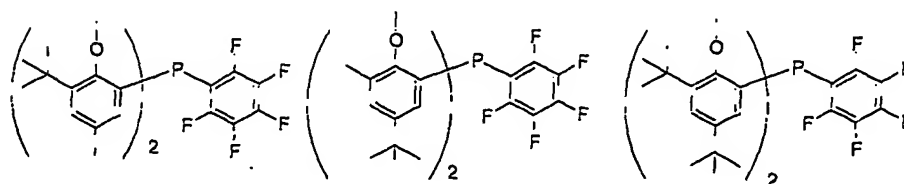
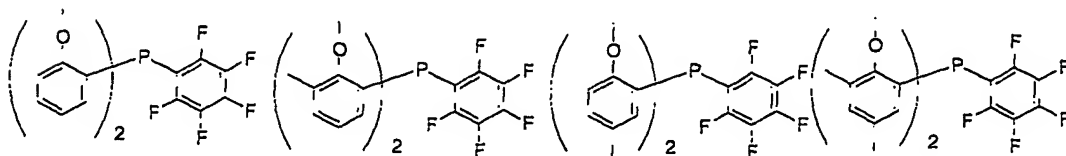
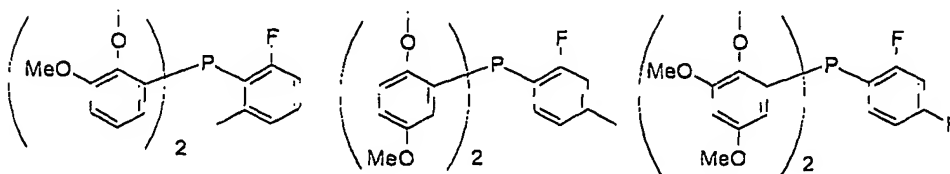
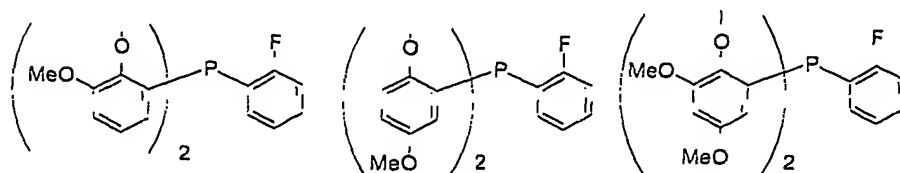
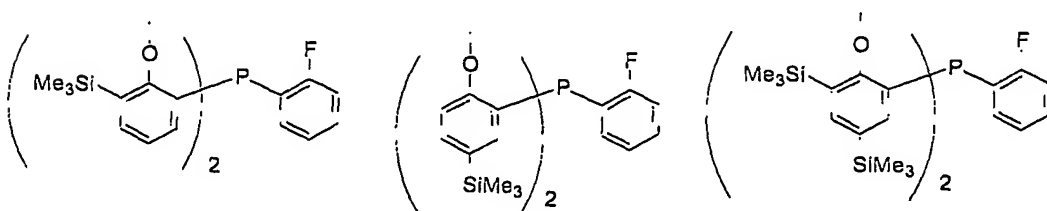
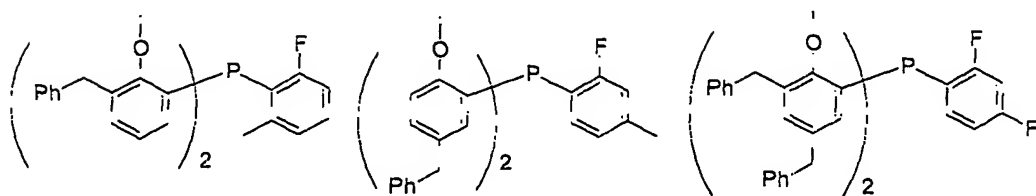
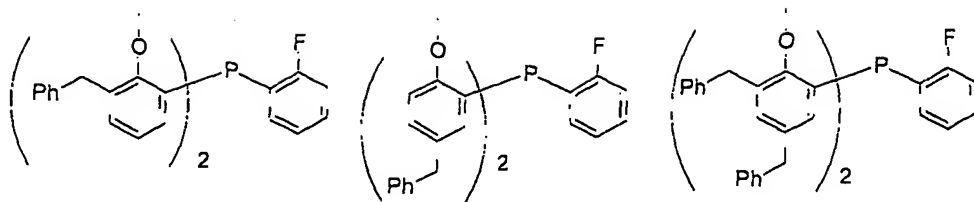
132



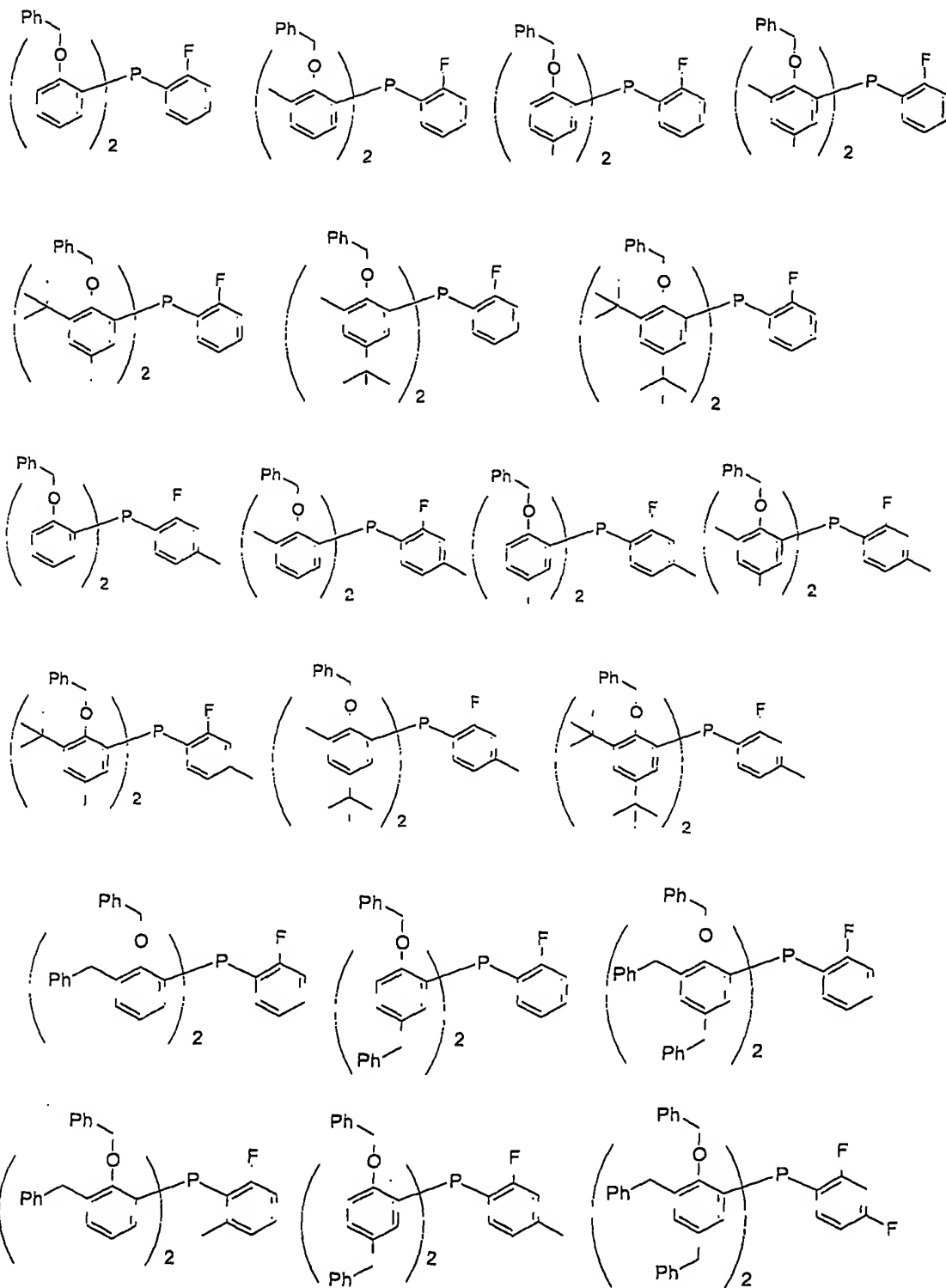
133

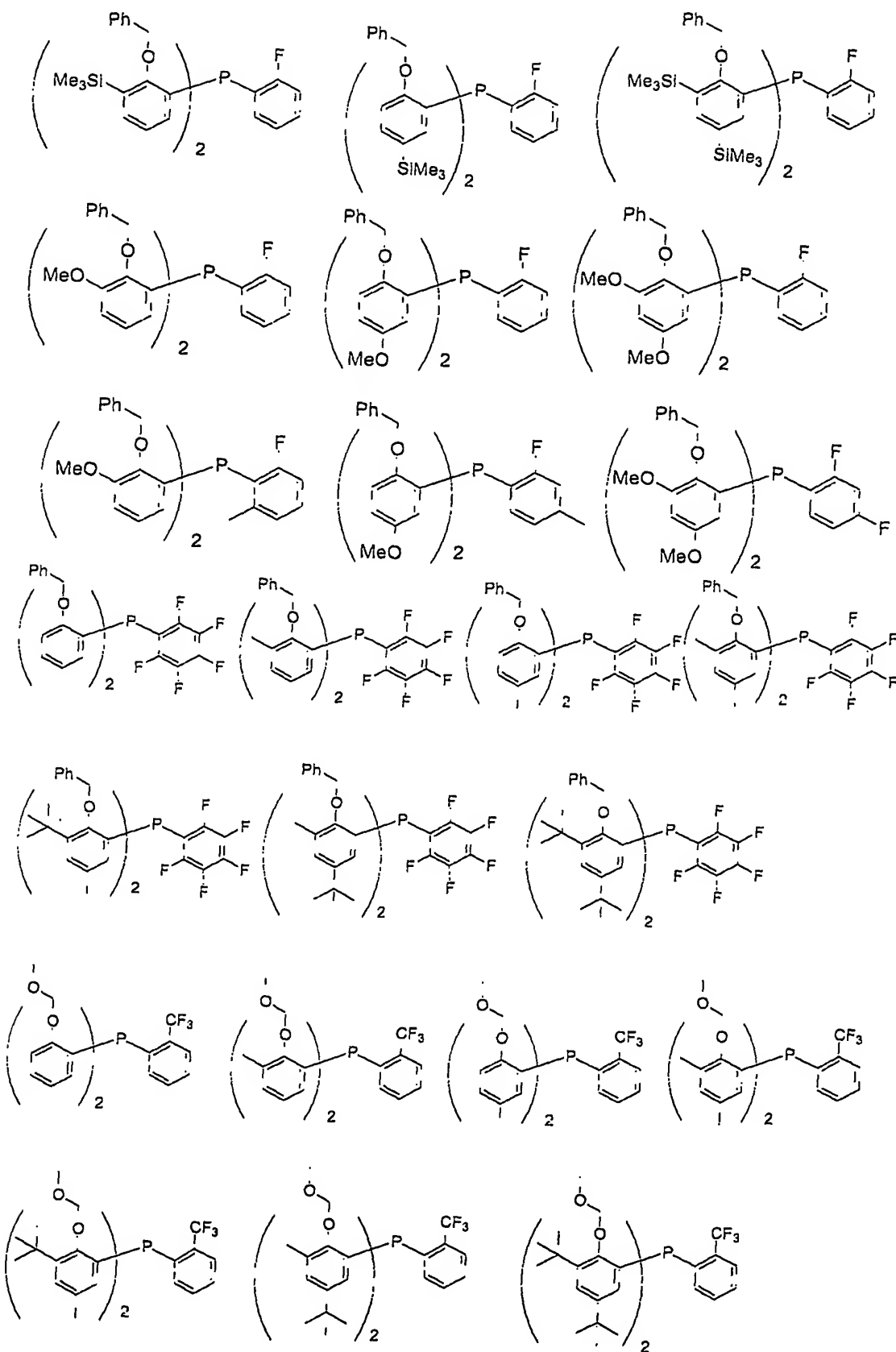


134

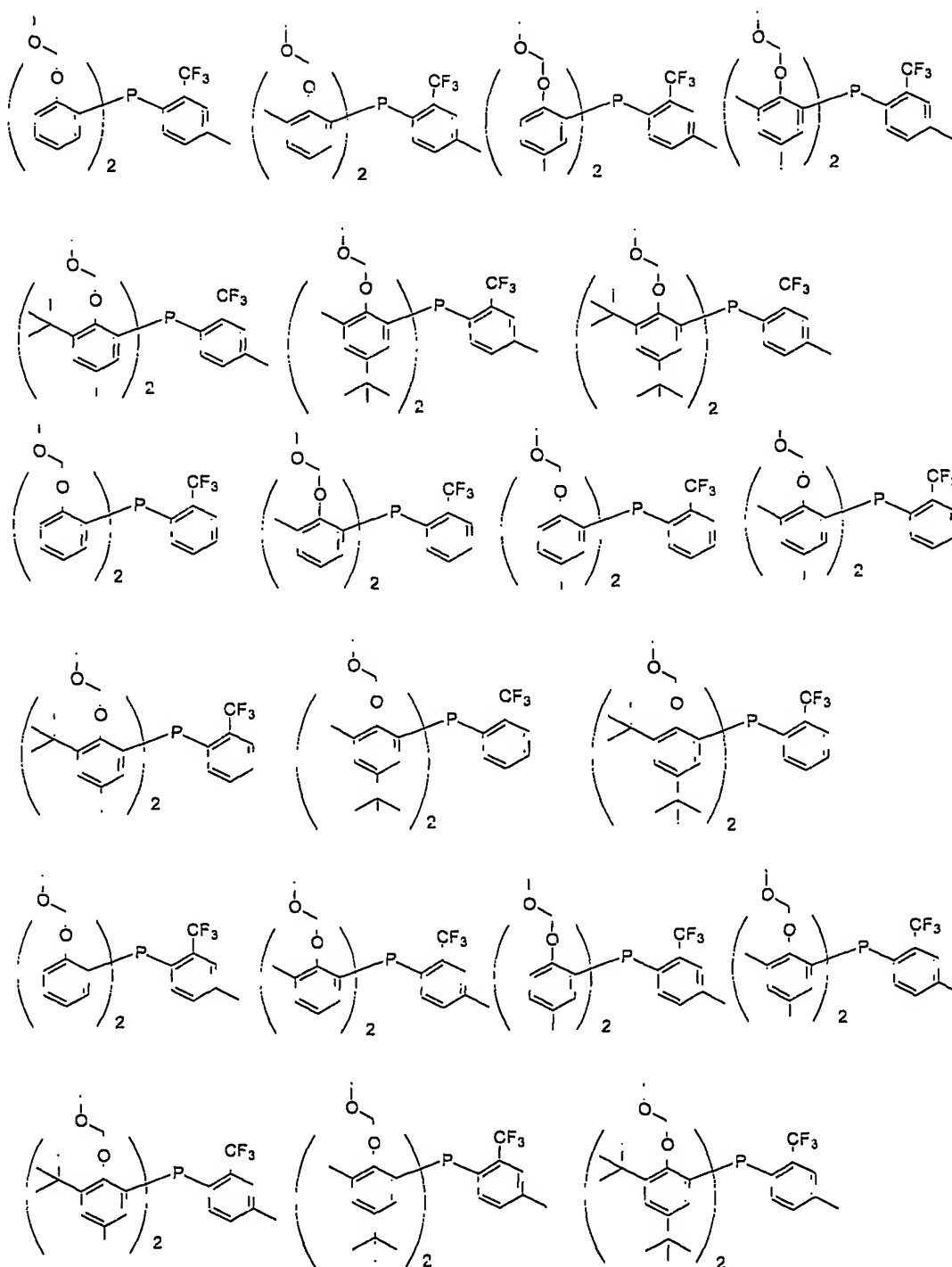


135





137



5

上記式 (25B) で示されるホスフィン化合物は、式 (25C) で示されるホスフィンハライドと式 (25D) で示される金属アリールとを反応させることにより製造することができる。式 (25C) で示されるホスフィンハライドと式 (25D) で示される金属アリールの反応モ

10 0.5 から 1 : 5 の範囲である。

式(25C)または(25D)で示される化合物において X^2 で表されるハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子が挙げられる。

式(25D)で示される金属アリールにおけるDで表されるのアルカリ金属の具体例としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子が例示され、これらのうちリチウム原子が好ましい、Jで表されるアルカリ土類金属の具体例としては、マグネシウム原子、カルシウム原子等が挙げられ、マグネシウム原子が好ましい。

上記反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチルなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのプロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(6)で示される金属アリールに対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

上記反応温度は通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-80~100℃の範囲である。

得られた反応混合物から通常の方法、例えば溶媒を留去するなどの手法により、式(3)で示されるホスフィン化合物を取得することができる。また必要に応じて再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの方法により精製することができる。

または、かかる式(25B)で示されるホスフィン化合物は、式(25E)で示されるホスフィンジハライドと式(25F)で示される金属アリール化合物とを反応させることにより製造することができる。

式(25E)で示されるホスフィンジハライドと式(25F)で示される金属アリール化合物の反応モル比は特に限定されないが、1:0.1から1:10の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:1.5から1:5の範囲である。

式(25E)または(25F)で示される化合物において、 X^2 で表されるハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子が挙げられる。

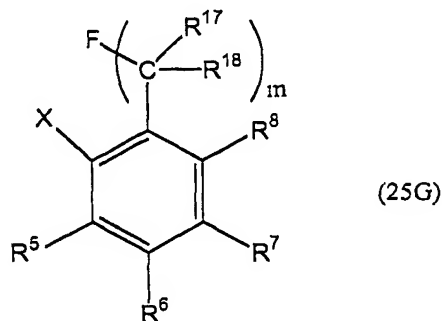
上記反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベ

ンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチルなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのプロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(25F)で示される金属アリール化合物に対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

10 上記反応温度は通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-80~100℃の範囲である。

得られた反応混合物から通常の方法、例えば溶媒を留去するなどの手法により、式(25E)で示されるホスフィン化合物を取得することができる。また必要に応じてカラムクロマトグラフィーなどの方法により精製することができる。

15 上記式(25D)で示される金属アリールは、式(25G)：



(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R¹⁷、R¹⁸、Xおよびmは前記のとおり。)で示される含フッ素化合物と例えば、リチウム化剤、マグネシウム金属等を反応させることにより製造することができる。

20 式(25G)で示される含フッ素化合物とリチウム化剤、マグネシウム金属等の反応モル比は、特に限定されないが、1:0.1から1:5の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:0.5から1:2.5の範囲である。

かかるリチウム化剤としては、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが挙げられ、好ましくはn-ブチルリチウムが挙

25 げられる。

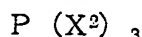
式(25G)で示される含フッ素化合物においてXがハロゲン原子である場合の具体例とし

ては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子が挙げられる。

- 反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、
 5 ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは3種以上を混合して用いられ、その使用量は式(25G)で示される含フッ素化合物に対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

- 本反応は例えば、式(25G)で示される含フッ素化合物に例えば、リチウム化剤、マグネシウム金属等を加えることによって行うことができる。反応温度は、通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-100℃~100℃の範囲である。
 10

上記式(25E)で示されるホスフィンジハライドは、式



(X^2 はハロゲン原子を示す。)

- で示されるホスフィントリハライドと式(25D)で示される金属アリールとの反応により製造される。ホスフィントリハライドと式(25D)で示される金属アリールの反応モル比は、
 15 特に限定されないが、1:0.1から1:5の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:0.5から1:2の範囲である。

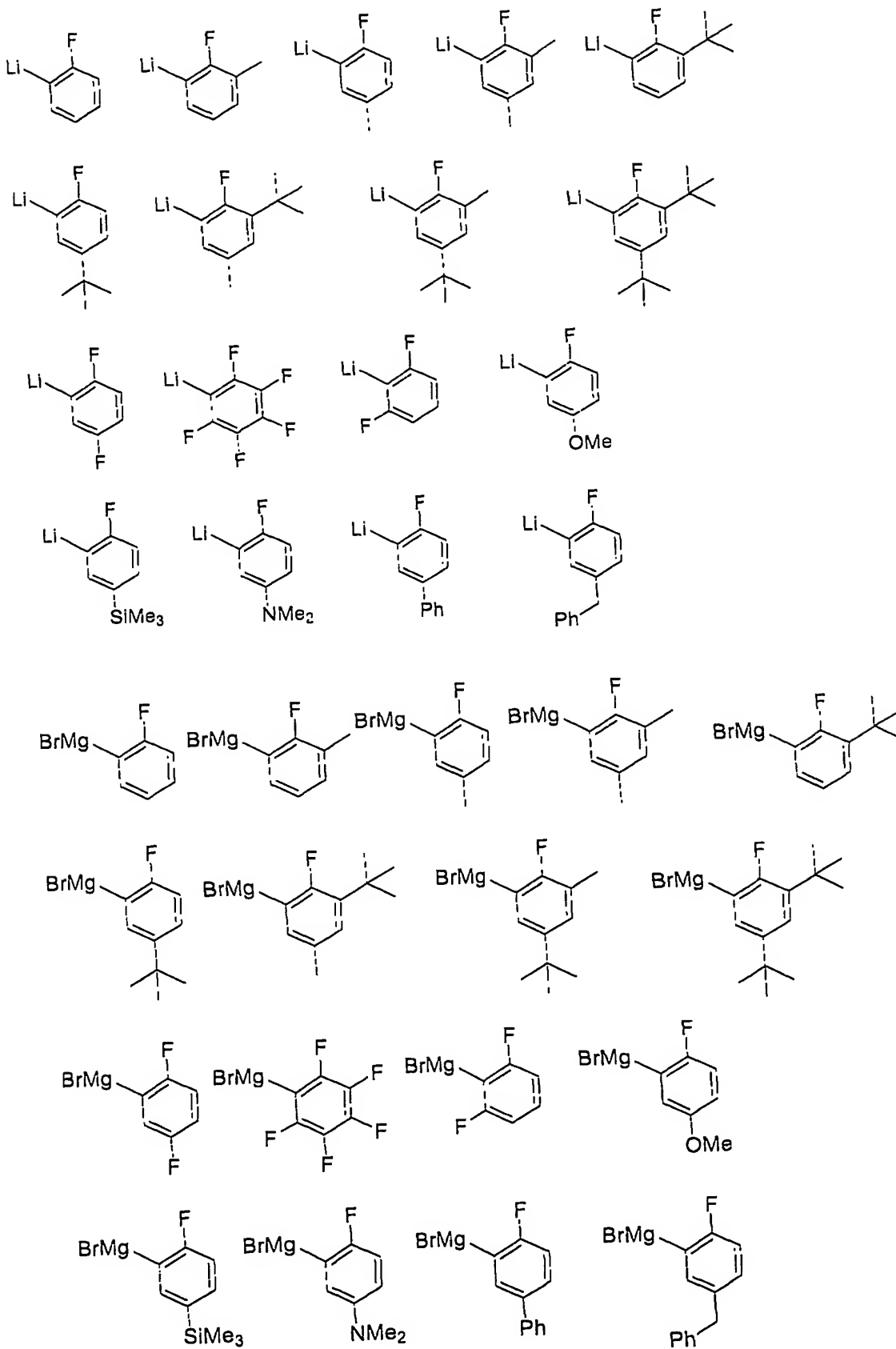
- 反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、
 20 ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(25D)で示される金属アリールに対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

- 本反応は例えば、式(25D)で示される金属アリールにホスフィントリハライドを加えることによって行うことができる。反応温度は、通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-80℃~100℃の範囲である。
 25

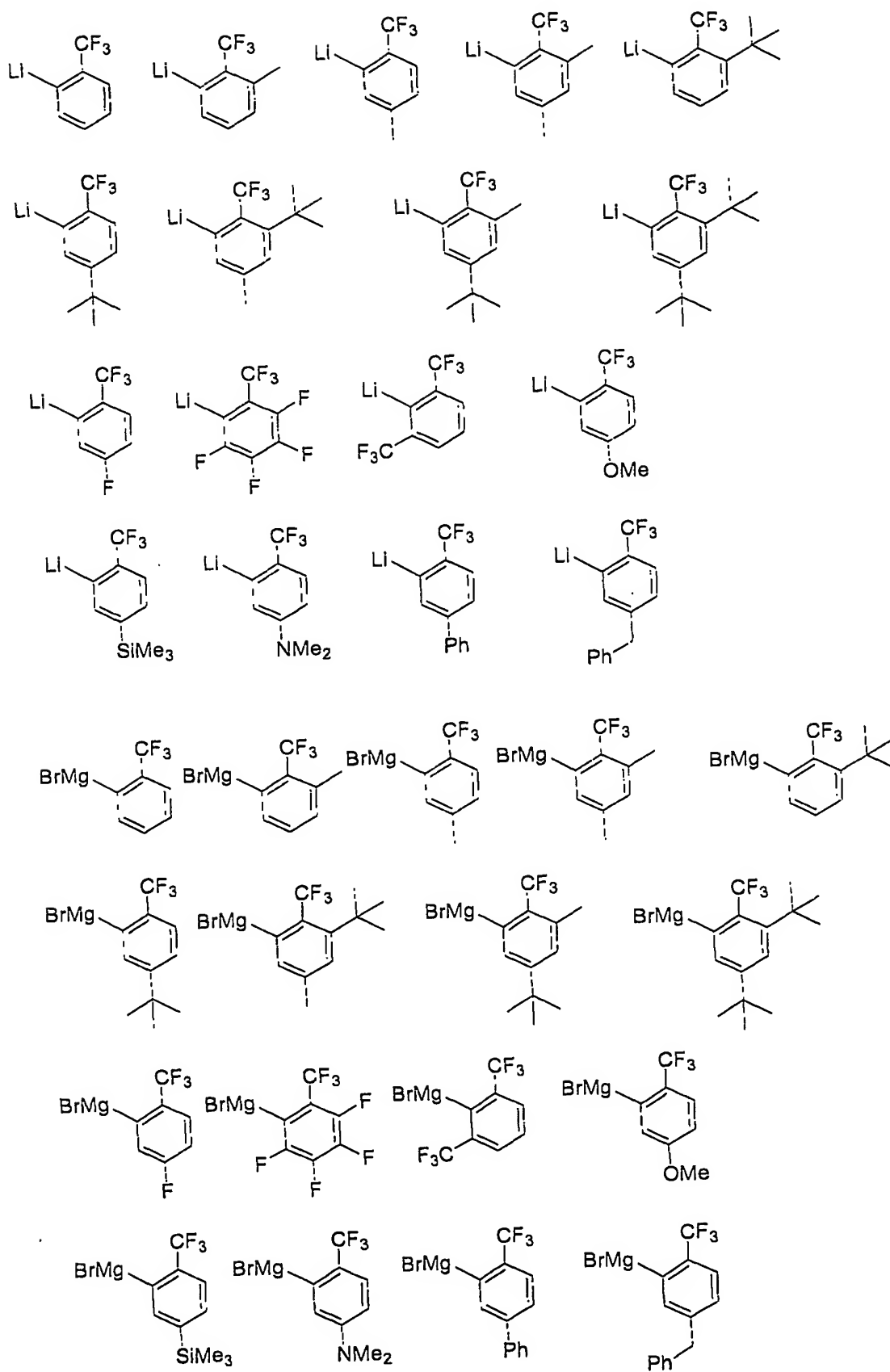
得られた反応混合物から通常の方法、例えば不溶物を濾過することで除去し、溶媒を留去するなどの方法により、式(25E)で示されるホスフィンジハライドを得ることができる。また必要により蒸留などの方法により精製することができる。

式(25F)で示される金属アリールとしては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

141



142



式(25E)で示されるホスフィンジハライドとしては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

2-フルオロフェニルジクロロホスフィン、2, 6-ジフルオロフェニルジクロロホスフィン、
2, 4, 6-トリフルオロフェニルジクロロホスフィン、ペンタフルオロフルオロフェニルジ
5 クロロホスフィン、2-フルオロ-6-メチルフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ-
6-tert-ブチルフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ-4, 6-ジメチルフェニ
ルジクロロホスフィン、2-フルオロ-4, 6-ジ(tert-ブチル)フェニルジクロロホ
スフィン、2-フルオロ-4-メチル-6-tert-ブチルフェニルジクロロホスフィン、
2-フルオロ-5-フェニルフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ-4-フェニルフェ
10 ニルジクロロホスフィン、2-フルオロ-6-フェニルフェニルジクロロホスフィン、2-フ
ルオロ-5-ベンジルフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ-4-ベンジルフェニルジ
クロロホスフィン、2-フルオロ-6-ベンジルフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ
-5-フェノキシフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ-4-フェノキシフェニルジク
ロロホスフィン、2-フルオロ-6-フェノキシフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ
15 -5-メトキシフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ-4-メトキシフェニルジクロロ
ホスフィン、2-フルオロ-6-メトキシフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ-5-
トリメチルシリルフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ-4-トリメチルシリルフェニ
ルジクロロホスフィン、2-フルオロ-6-トリメチルシリルフェニルジクロロホスフィン、
2-フルオロ-5-ジメチルアミノフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ-4-ジメチ
20 ルアミノフェニルジクロロホスフィン、2-フルオロ-6-ジメチルアミノフェニルジクロロ
ホスフィン

2-フルオロフェニルジブロモホスフィン、2, 6-ジフルオロフェニルジブロモホスフィ
ン、2, 4, 6-トリフルオロフェニルジブロモホスフィン、ペンタフルオロフルオロフェニ
ルジブロモホスフィン、2-フルオロ-6-メチルフェニルジブロモホスフィン、2-フルオ
25 ロ-6-tert-ブチルフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロ-4, 6-ジメチルフェ
ニルジブロモホスフィン、2-フルオロ-4, 6-ジ(tert-ブチル)フェニルジブロ
モホスフィン、2-フルオロ-4-メチル-6-tert-ブチルフェニルジブロモホスフィ
ン、2-フルオロ-5-フェニルフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロ-4-フェニル
フェニルジブロモホスフィン、2-フルオロ-6-フェニルフェニルジブロモホスフィン、2
30 -フルオロ-5-ベンジルフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロ-4-ベンジルフェニ
ルジブロモホスフィン、2-フルオロ-6-ベンジルフェニルジブロモホスフィン、2-フル

- オロー5-フェノキシフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロー4-フェノキシフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロー6-フェノキシフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロー5-メトキシフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロー4-メトキシフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロー6-メトキシフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロー5-トリメチルシリルフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロー4-トリメチルシリルフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロー6-トリメチルシリルフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロー5-ジメチルアミノフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロー4-ジメチルアミノフェニルジブロモホスフィン、2-フルオロー6-ジメチルアミノフェニルジブロモホスフィン
- 10 2-トリフルオロメチルフェニルジクロロホスフィン、2, 6-ビストリフルオロメチルフェニルジクロロホスフィン、2, 4, 6-トリストリフルオロメチルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-6-メチルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-6-tert-ブチルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジメチルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジ(tert-ブチル)フェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-4-メチル-6-tert-ブチルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-5-フェニルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-4-フェニルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-6-フェニルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-5-ベンジルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-4-ベンジルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-6-ベンジルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-5-フェノキシフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-4-フェノキシフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-6-フェノキシフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-5-メトキシフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-4-メトキシフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-6-メトキシフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-5-トリメチルシリルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-4-トリメチルシリルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-6-トリメチルシリルフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-5-ジメチルアミノフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-4-ジメチルアミノフェニルジクロロホスフィン、2-トリフルオロメチル-6-ジメチルアミノフェニルジクロロホスフィン
- 20 2-トリフルオロメチルフェニルジブロモホスフィン、2, 6-ビストリフルオロメチルジ
- 25
- 30

ブロモホスフィン、2, 4, 6-トリストリフルオロメチルフェニルジブロモホスフィン、2-
 トリフルオロメチル-6-メチルフェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-
 6-tert-ブチルフェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジメ
 チルフェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジ(tert-ブチル)
 5 フェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-4-メチル-6-tert-ブチル
 フェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-5-フェニルフェニルジブロモホ
 スフィン、2-トリフルオロメチル-4-フェニルフェニルジブロモホスフィン、2-トリフ
 ルオロメチル-6-フェニルフェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-5-ベ
 ンジルフェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-4-ベンジルフェニルジブロ
 10 モホスフィン、2-トリフルオロメチル-6-ベンジルフェニルジブロモホスフィン、2-ト
 リフルオロメチル-5-フェノキシフェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-
 4-フェノキシフェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-6-フェノキシフェ
 ニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-5-メトキシフェニルジブロモホスフィ
 ン、2-トリフルオロメチル-4-メトキシフェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロ
 15 メチル-6-メトキシフェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-5-トリメチ
 ルシリルフェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-4-トリメチルシリルフェ
 ニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロメチル-6-トリメチルシリルフェニルジブロモ
 ホスフィン、2-トリフルオロメチル-5-ジメチルアミノフェニルジブロモホスフィン、2-
 トリフルオロメチル-4-ジメチルアミノフェニルジブロモホスフィン、2-トリフルオロ
 20 メチル-6-ジメチルアミノフェニルジブロモホスフィン。

式(25G)で示される含フッ素化合物としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。
 2-フルオロブロモベンゼン、2, 6-ジフルオロブロモベンゼン、2, 4-ジフルオロプロ
 モベンゼン、2, 3-ジフルオロプロモベンゼン、2, 4, 6-トリフルオロプロモベンゼン、
 2, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼン、2, 3, 5, 6-ペンタフルオロプロモベンゼン、
 25 テトラフルオロプロモベンゼン、2-フルオロ-5-メチルプロモベンゼン、2-フルオロ-
 4-メチルプロモベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ジメチルプロモベンゼン、2-フルオロ
 -4, 6-ジ-tert-ブチルプロモベンゼン、2-フルオロ-4-メチル-6-tert
 -ブチルプロモベンゼン、2-フルオロ-6-メチル-4-tert-ブチルプロモベンゼン、
 2-フルオロ-5-フェニルプロモベンゼン、2-フルオロ-4-フェニルプロモベンゼン、
 30 2-フルオロ-4, 6-ジフェニルプロモベンゼン、2-フルオロ-5-ベンジルプロモベン
 ゼン、2-フルオロ-4-ベンジルプロモベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ジベンジルプロ

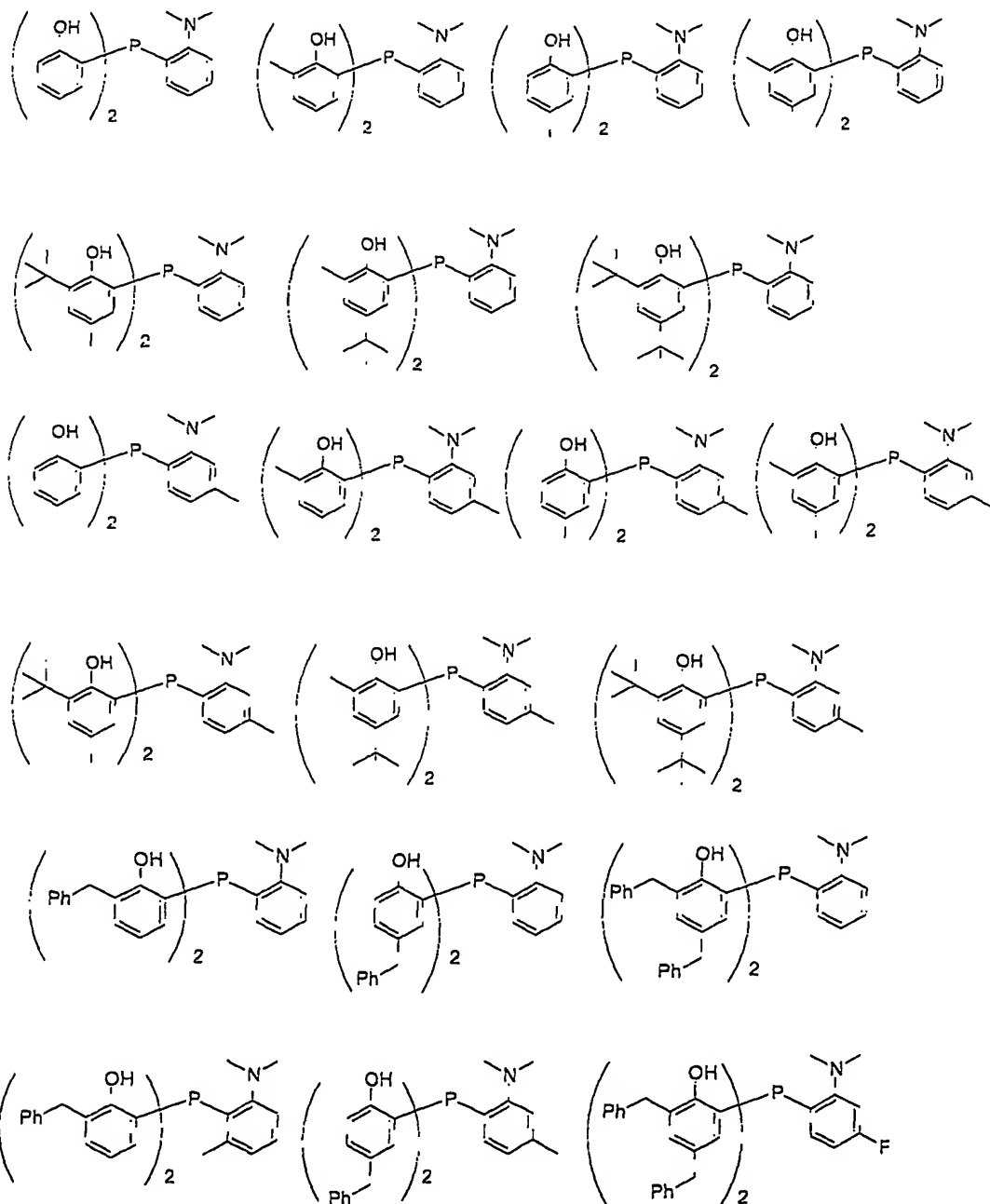
- モベンゼン、2-フルオロ-5-メトキシプロモベンゼン、2-フルオロ-4-メトキシプロモベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ジメトキシプロモベンゼン、2-フルオロ-5-アミノプロモベンゼン、2-フルオロ-4-アミノプロモベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ジアミノプロモベンゼン、2-フルオロ-5-(ジメチルアミノ)プロモベンゼン、2-フルオロ-4-(ジメチルアミノ)プロモベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ビス(ジメチルアミノ)プロモベンゼン、2-フルオロ-5-(トリメチルシリル)プロモベンゼン、2-フルオロ-4-(トリメチルシリル)プロモベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ビス(トリメチルシリル)プロモベンゼン
- 2-トリフルオロメチルプロモベンゼン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)プロモベンゼン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)プロモベンゼン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)プロモベンゼン、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)プロモベンゼン、2, 4, 5-トリス(トリフルオロメチル)プロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-メチルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-メチルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジメチルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジ-tert-ブチルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-メチル-6-tert-ブチルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-6-メチル-4-tert-ブチルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-フェニルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-フェニルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジフェニルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-ベンジルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-ベンジルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジベンジルプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-メトキシプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-メトキシプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジメトキシプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-アミノプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-アミノプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジアミノプロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-(ジメチルアミノ)プロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-(ジメチルアミノ)プロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ビス(ジメチルアミノ)プロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-(トリメチルシリル)プロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-(トリメチルシリル)プロモベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ビス(トリメチルシリル)プロモベンゼン
- 2-フルオロクロロベンゼン、2, 6-ジフルオロクロロベンゼン、2, 4-ジフルオロクロロベンゼン、2, 3-ジフルオロクロロベンゼン、2, 4, 6-トリフルオロクロロベンゼン

ン、2, 4, 5-トリフルオロクロロベンゼン、2, 3, 5, 6-ペンタフルオロクロロベンゼン、テトラフルオロクロロベンゼン、2-フルオロ-5-メチルクロロベンゼン、2-フルオロ-4-メチルクロロベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ジメチルクロロベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ジ-tert-ブチルクロロベンゼン、2-フルオロ-4-メチル-6-tert-ブチルクロロベンゼン、2-フルオロ-6-メチル-4-tert-ブチルクロロベンゼン、2-フルオロ-5-フェニルクロロベンゼン、2-フルオロ-4-フェニルクロロベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ジフェニルクロロベンゼン、2-フルオロ-5-ベンジルクロロベンゼン、2-フルオロ-4-ベンジルクロロベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ジベンジルクロロベンゼン、2-フルオロ-5-メトキシクロロベンゼン、2-フルオロ-4-メトキシクロロベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ジメトキシクロロベンゼン、2-フルオロ-5-アミノクロロベンゼン、2-フルオロ-4-アミノクロロベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ジアミノクロロベンゼン、2-フルオロ-5-(ジメチルアミノ)クロロベンゼン、2-フルオロ-4-(ジメチルアミノ)クロロベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ビス(ジメチルアミノ)クロロベンゼン、2-フルオロ-5-(トリメチルシリル)クロロベンゼン、2-フルオロ-4-(トリメチルシリル)クロロベンゼン、2-フルオロ-4, 6-ビス(トリメチルシリル)クロロベンゼン、

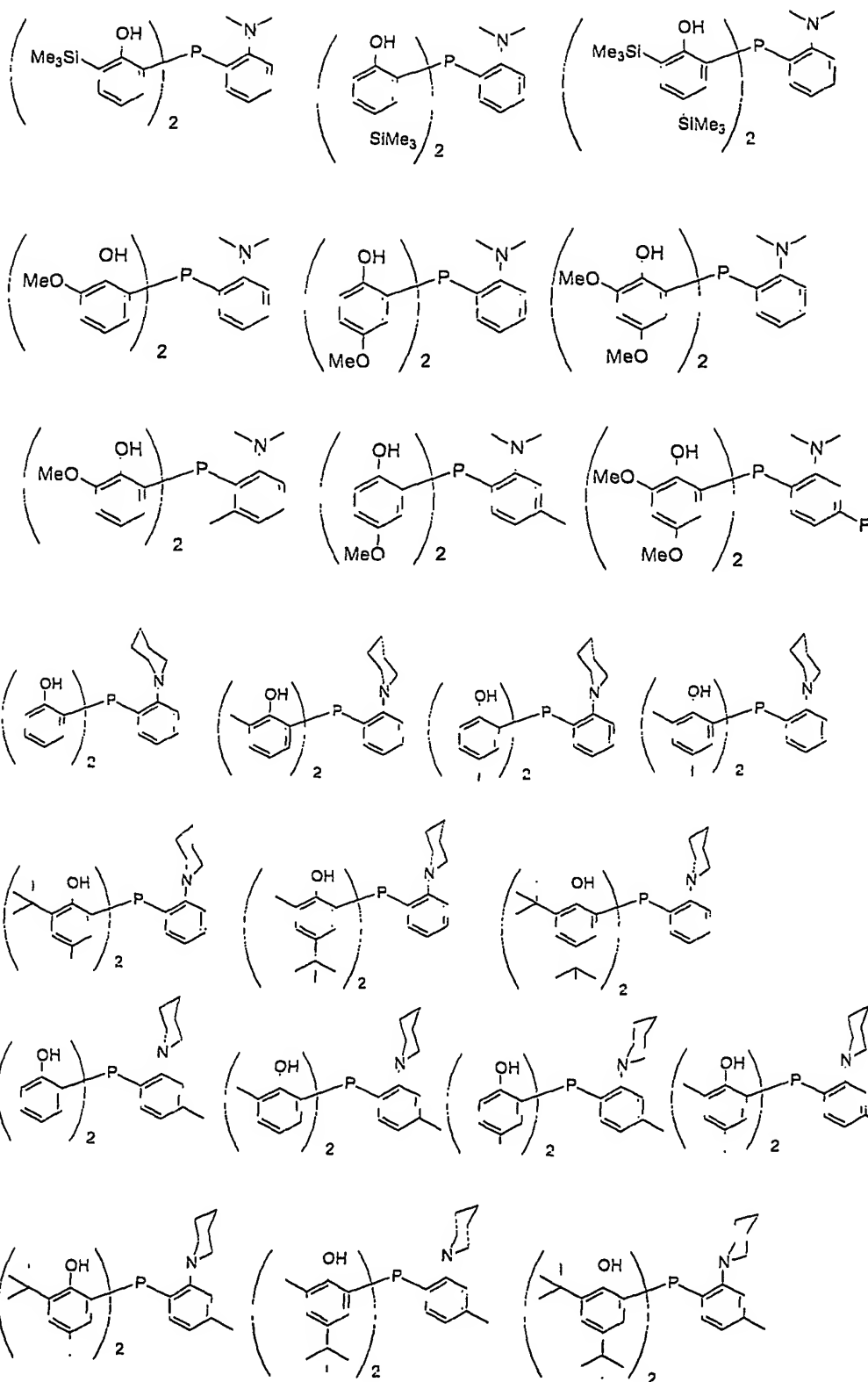
2-トリフルオロメチルクロロベンゼン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)クロロベンゼン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)クロロベンゼン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)クロロベンゼン、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)クロロベンゼン、2, 4, 5-トリス(トリフルオロメチル)クロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-メチルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-メチルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジメチルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジ-tert-ブチルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-メチル-6-tert-ブチルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-6-メチル-4-tert-ブチルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-フェニルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-フェニルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジフェニルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-ベンジルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-ベンジルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジベンジルクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-メトキシクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-メトキシクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ジメトキシクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-アミノクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-アミノクロロベンゼン、2-トリ

- リフルオロメチル-4, 6-ジアミノクロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-(ジメチルアミノ)クロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-(ジメチルアミノ)クロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ビス(ジメチルアミノ)クロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-5-(トリメチルシリル)クロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4-(トリメチルシリル)クロロベンゼン、2-トリフルオロメチル-4, 6-ビス(トリメチルシリル)クロロベンゼン。

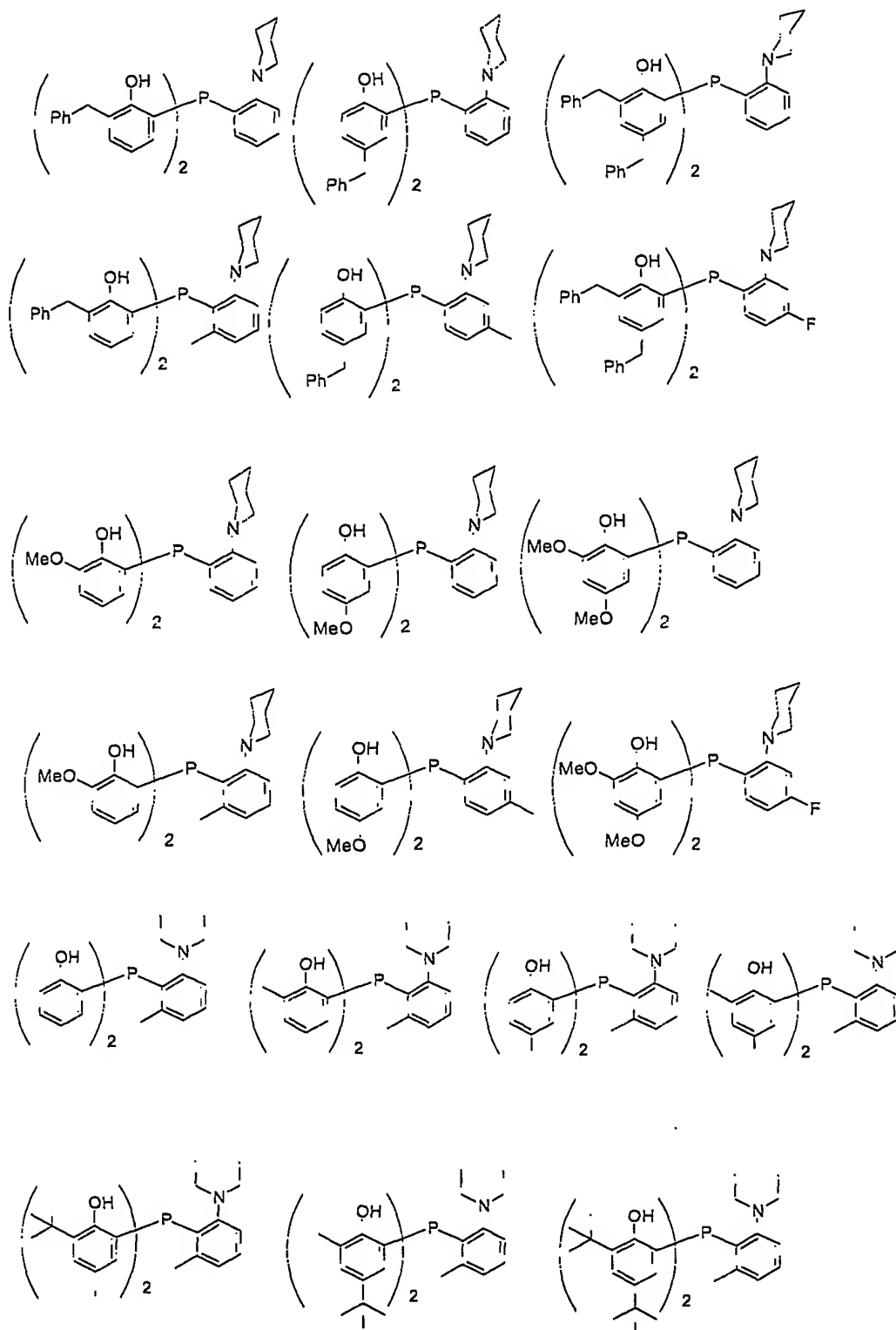
式(1)において G^2 が G^{26} である式(26A)の化合物としては、下記の化合物が例示される。



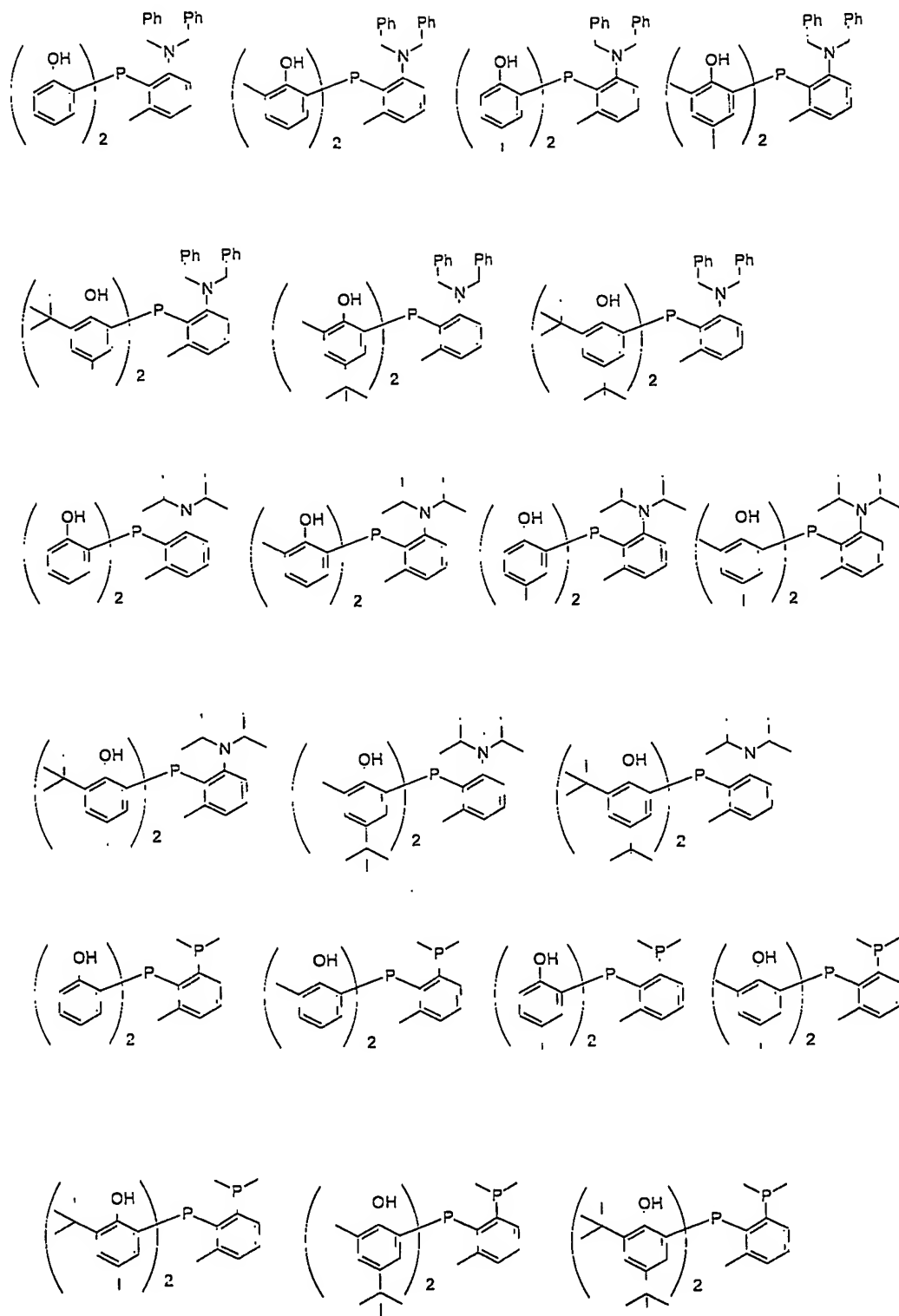
149

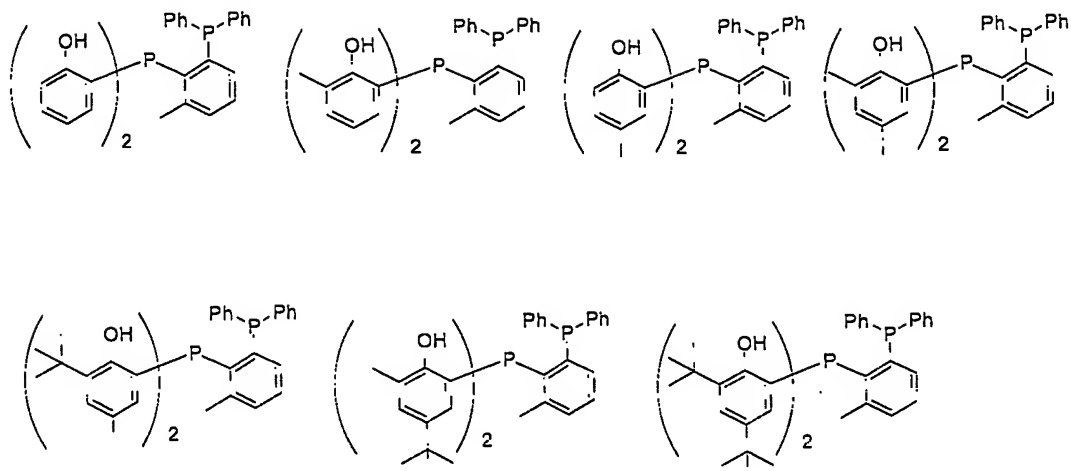


150



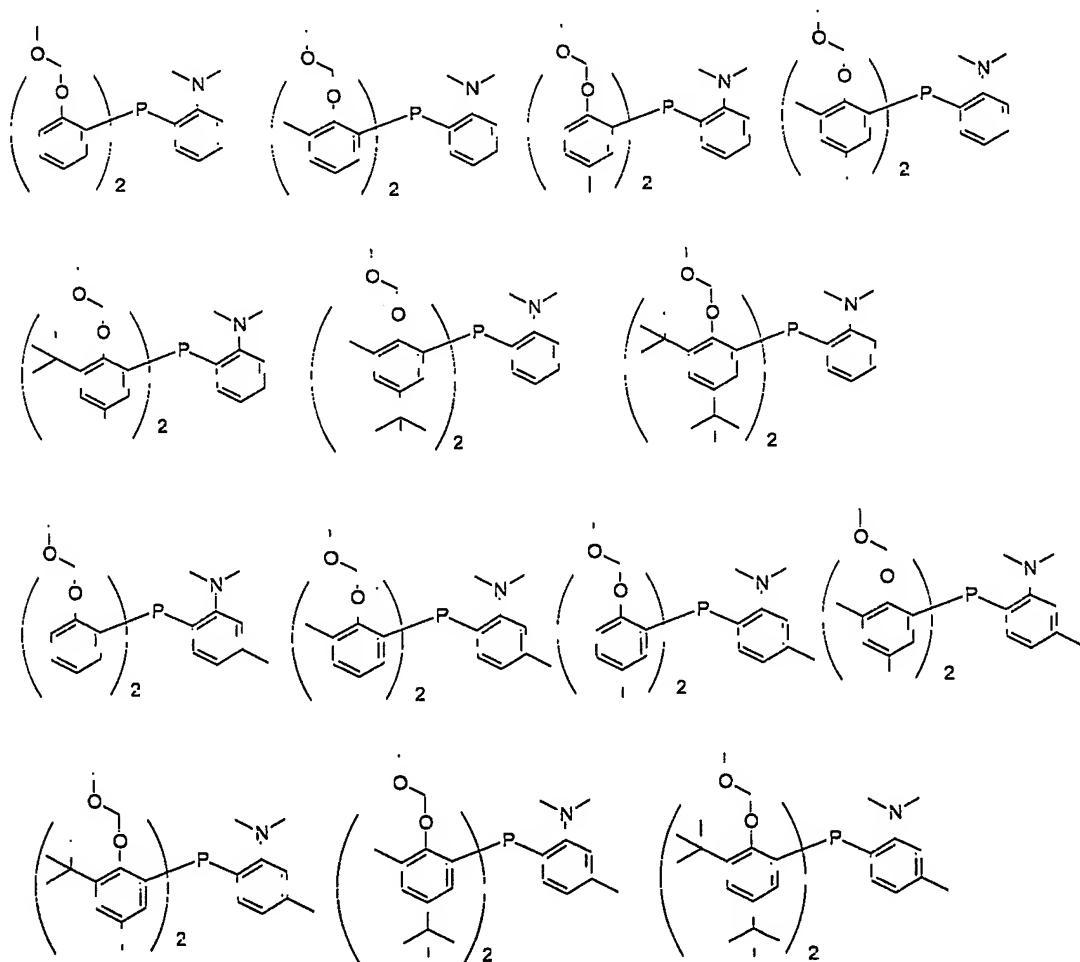
151

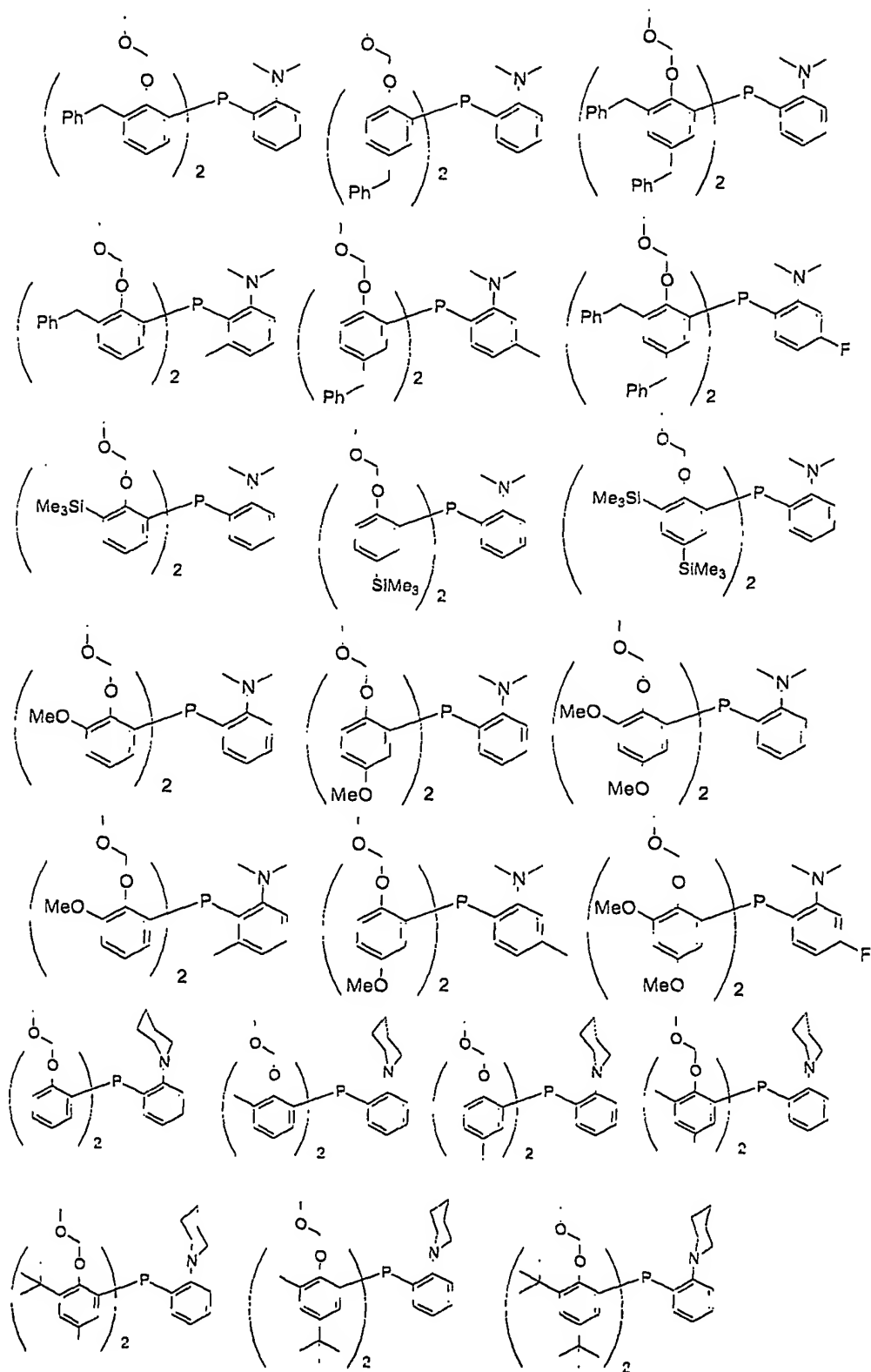


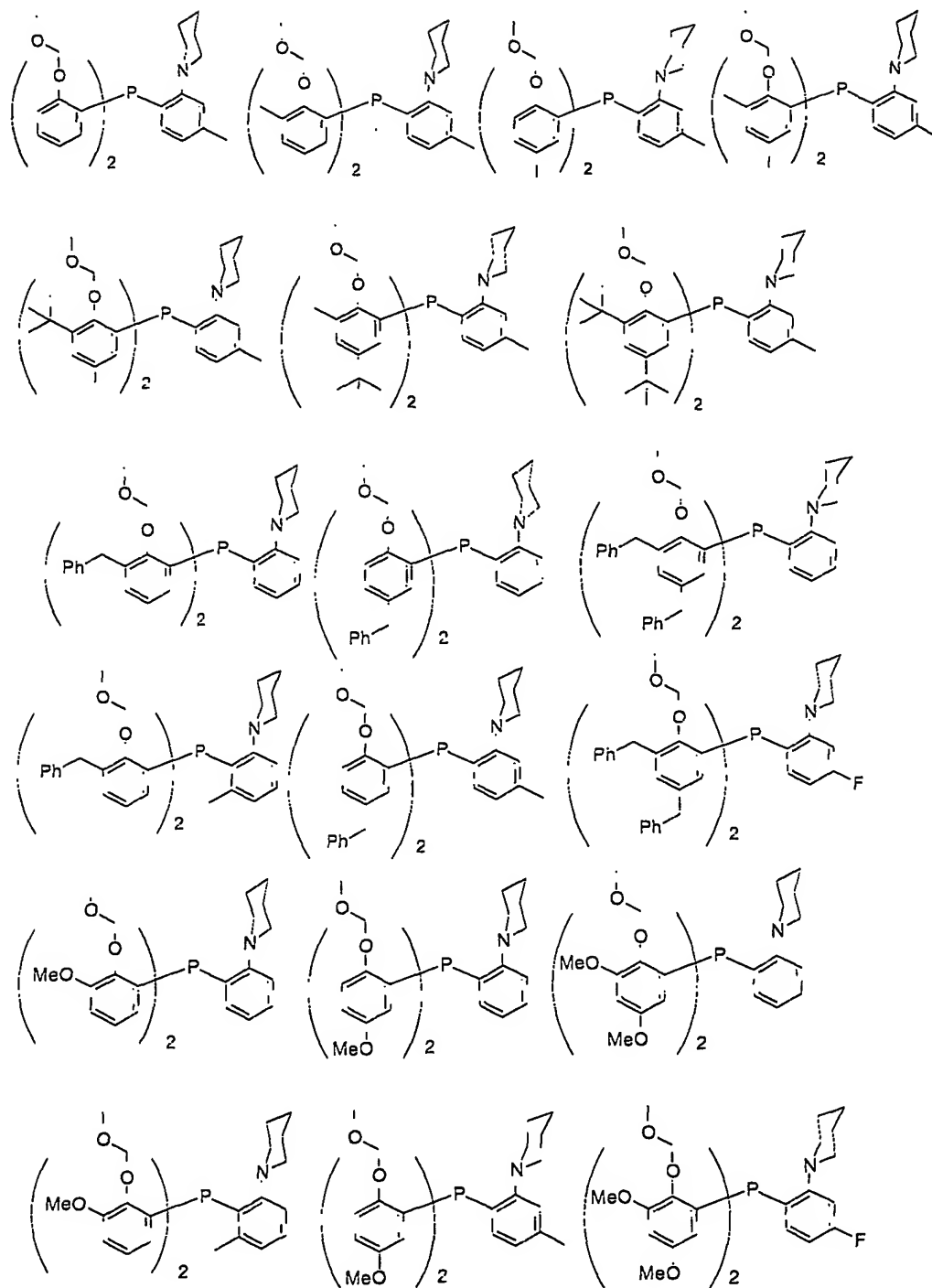


式(1)において G^2 が G^{26} である化合物もしくは式(26B)で示されるホスフィン化合物の具体例としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

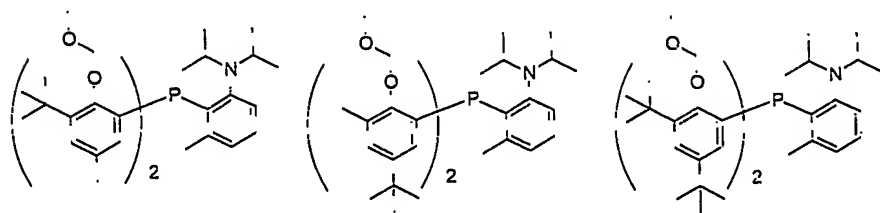
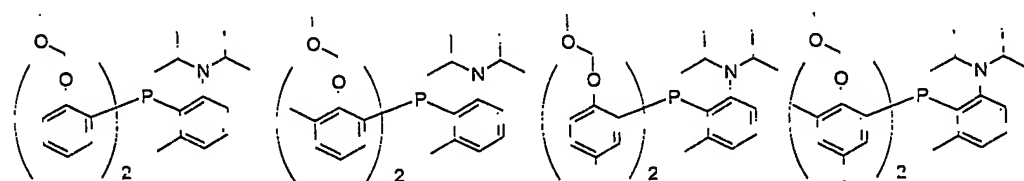
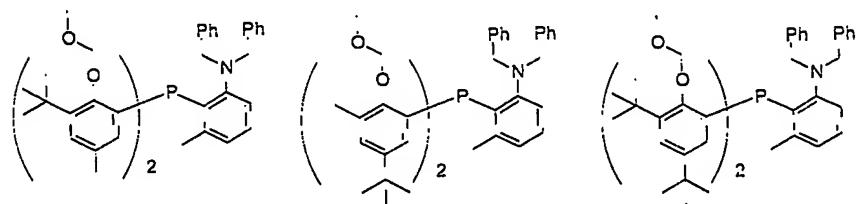
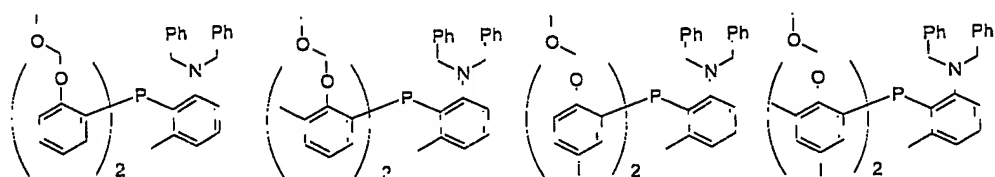
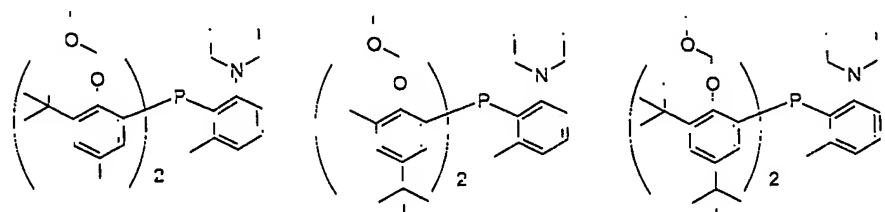
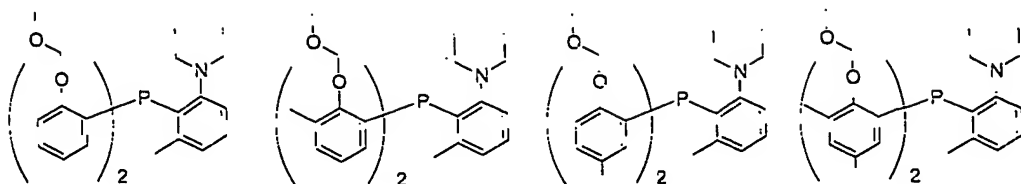
5



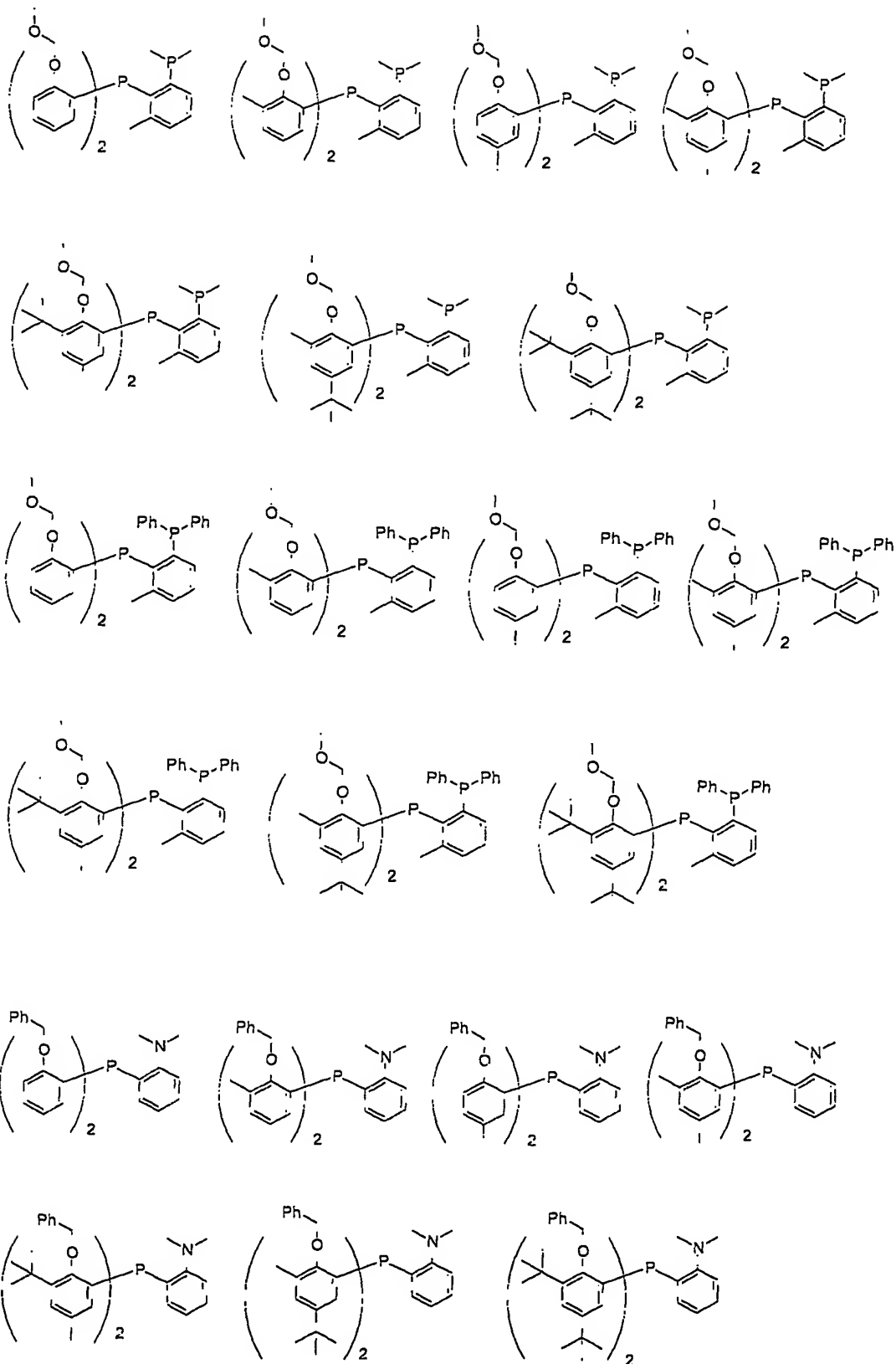




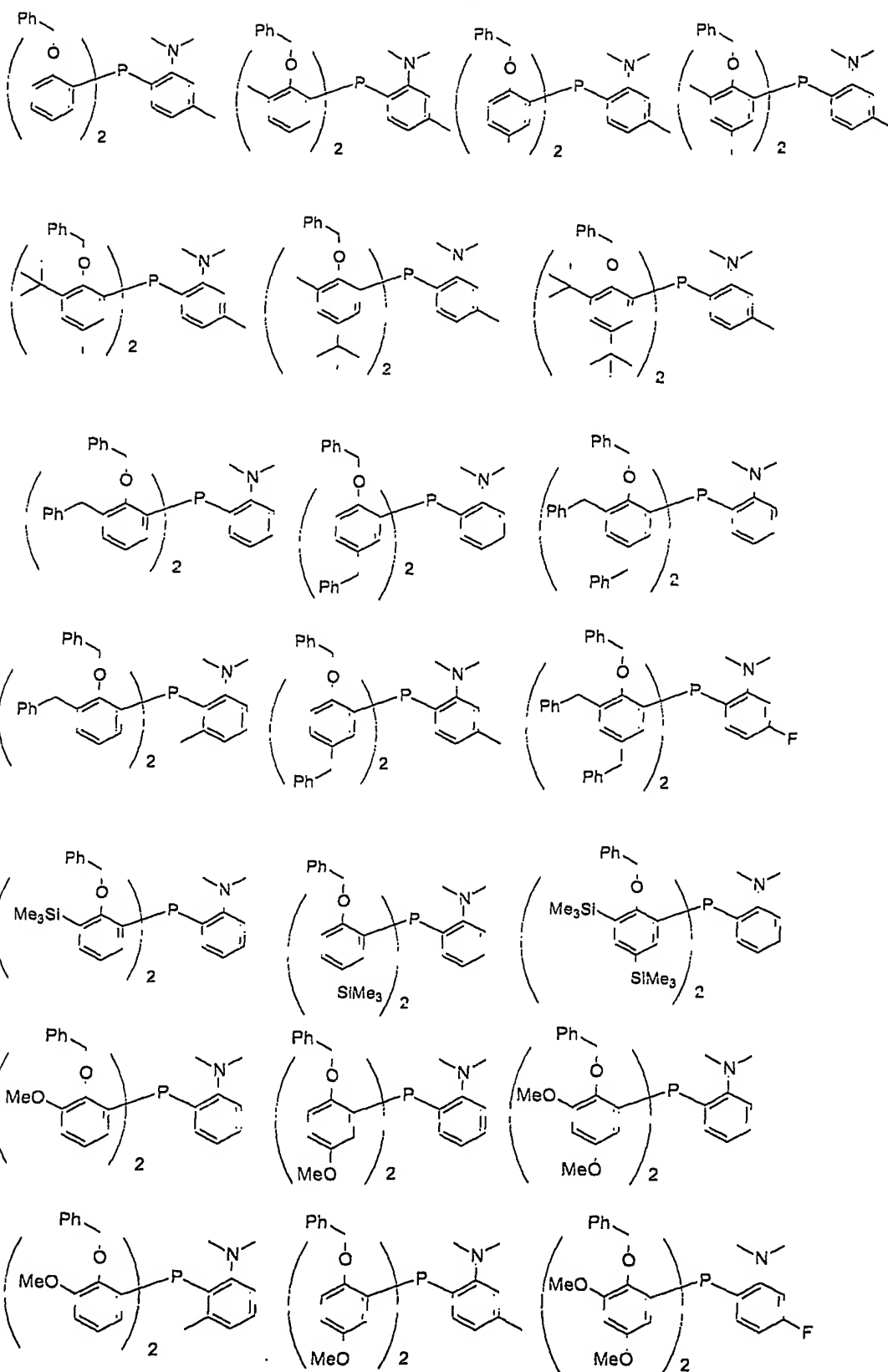
155



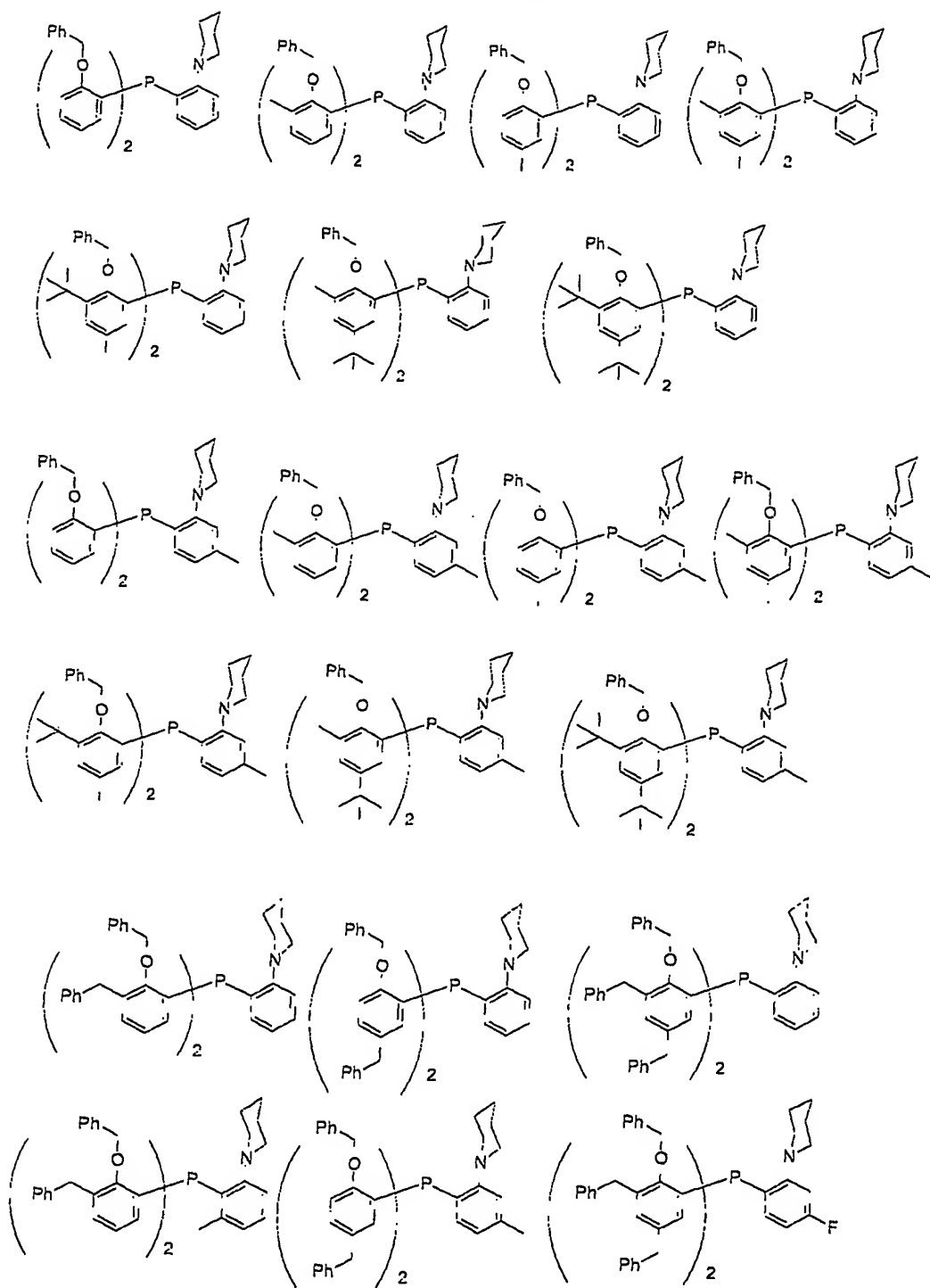
156



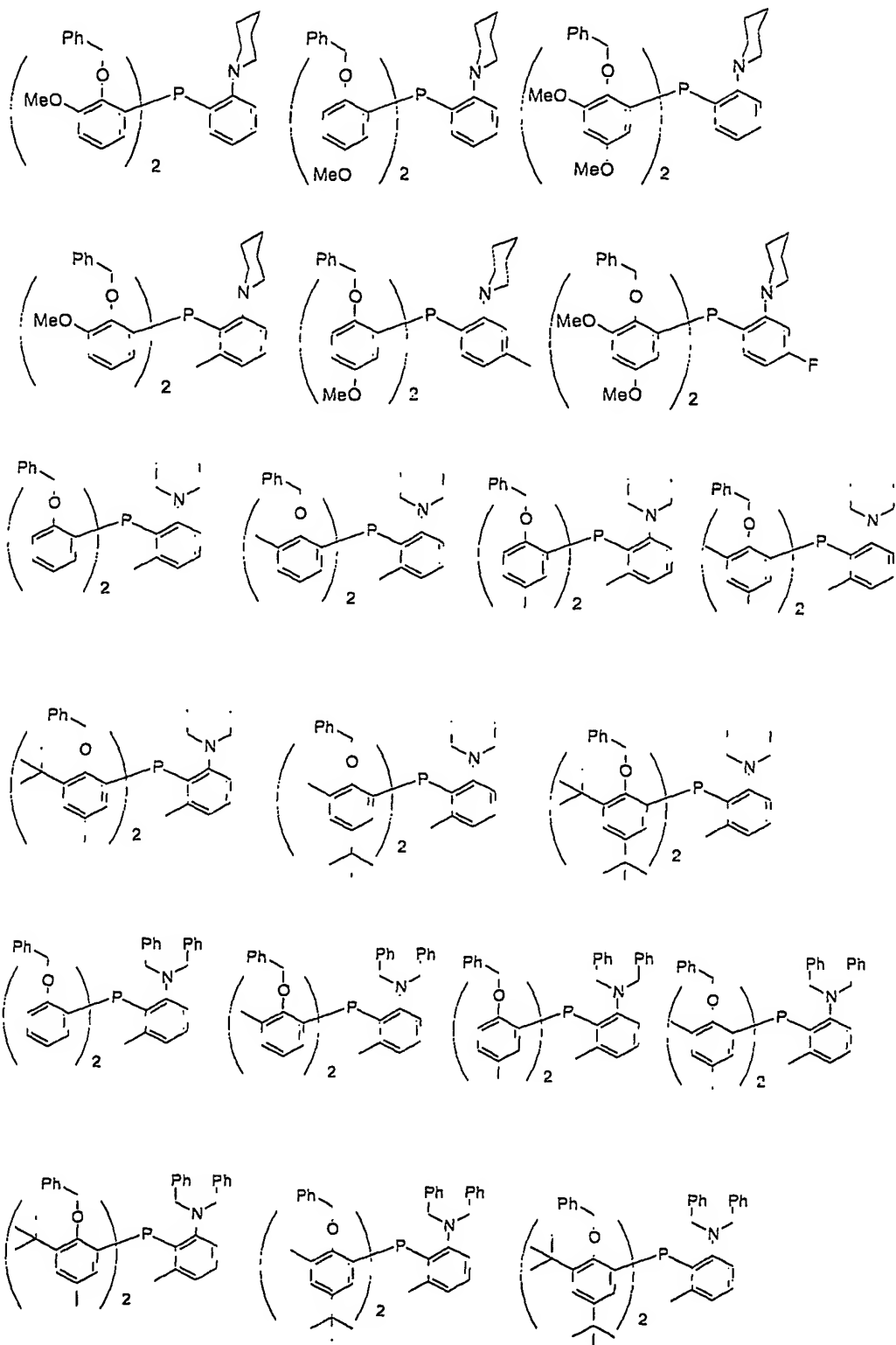
157



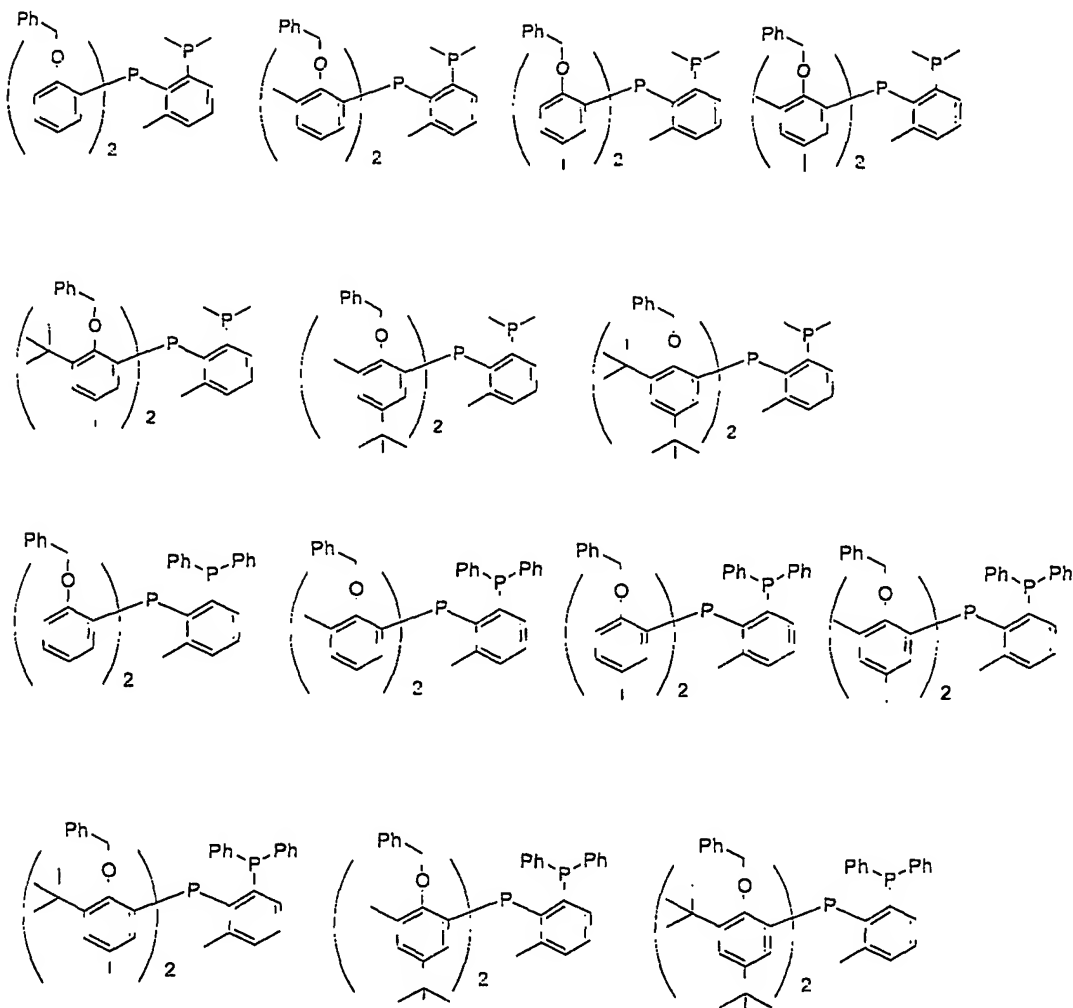
158



159



160



式(26B)で示されるホスフィン化合物は、式(26C)で示されるホスフィンジハライドと式(26D)で示される金属アリアルとを反応させることにより製造することができる。

式(26C)で示されるホスフィンジハライドと式(26D)で示される金属アリアルとの反応モル比は、特に限定されないが、1:0.5から1:5の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:1から1:2.5の範囲である。

式(26C)または(26D)において、 X^2 のハロゲン原子の具体例としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子が挙げられる。

式(26D)において、Dのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の具体例としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子等が挙げられ、好ましくはリチウム原子、マグネシウム原子が挙げられる。

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。かかる溶媒

はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(26D)で示される金属アリール1重量部に対して通常1~200重量部、好ましくは3~50重量部の範囲である。

5 本反応は例えば、式(26D)で示される金属アリールに式(26C)で示されるホスフィンハライドを加えることによって行うことができる。反応温度は、通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは、-80℃~100℃の範囲である。

得られた反応混合物から通常の方法、例えば不溶物を濾過することで除去し、溶媒を留去する方法により、式(26B)で示されるホスフィン化合物を得ることができる。また必要に応じてシリカゲルカラムクロマトグラフィーなどの方法により精製される。

10 または式(26B)で示されるホスフィン化合物は、式(26E)で示されるホスフィンハライドと式(26F)で示されるアリール化合物とを反応させることにより製造することができる。

式(26E)で示されるホスフィンハライドと式(26F)で示されるアリール化合物の反応モル比は、特に限定されないが、1:0.1から1:5の範囲が好ましく、さらに好ましくは
15 1:0.5から1:2の範囲である。

式(26E)または(26F)において、X²のハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子が挙げられる。

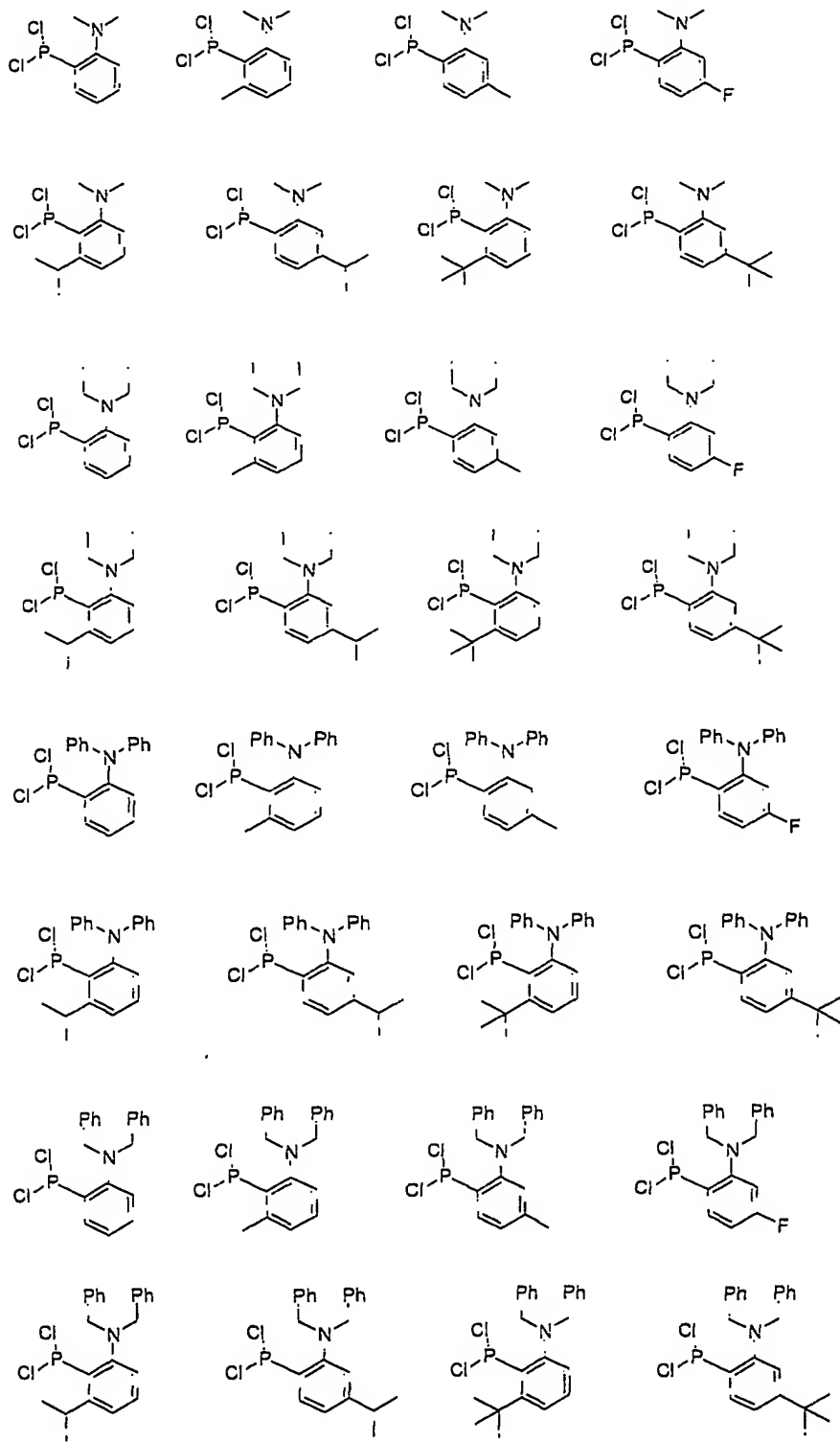
式(26F)において、Dのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の具体例としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子等が挙げられ、
20 好ましくはリチウム原子、マグネシウム原子が挙げられる。

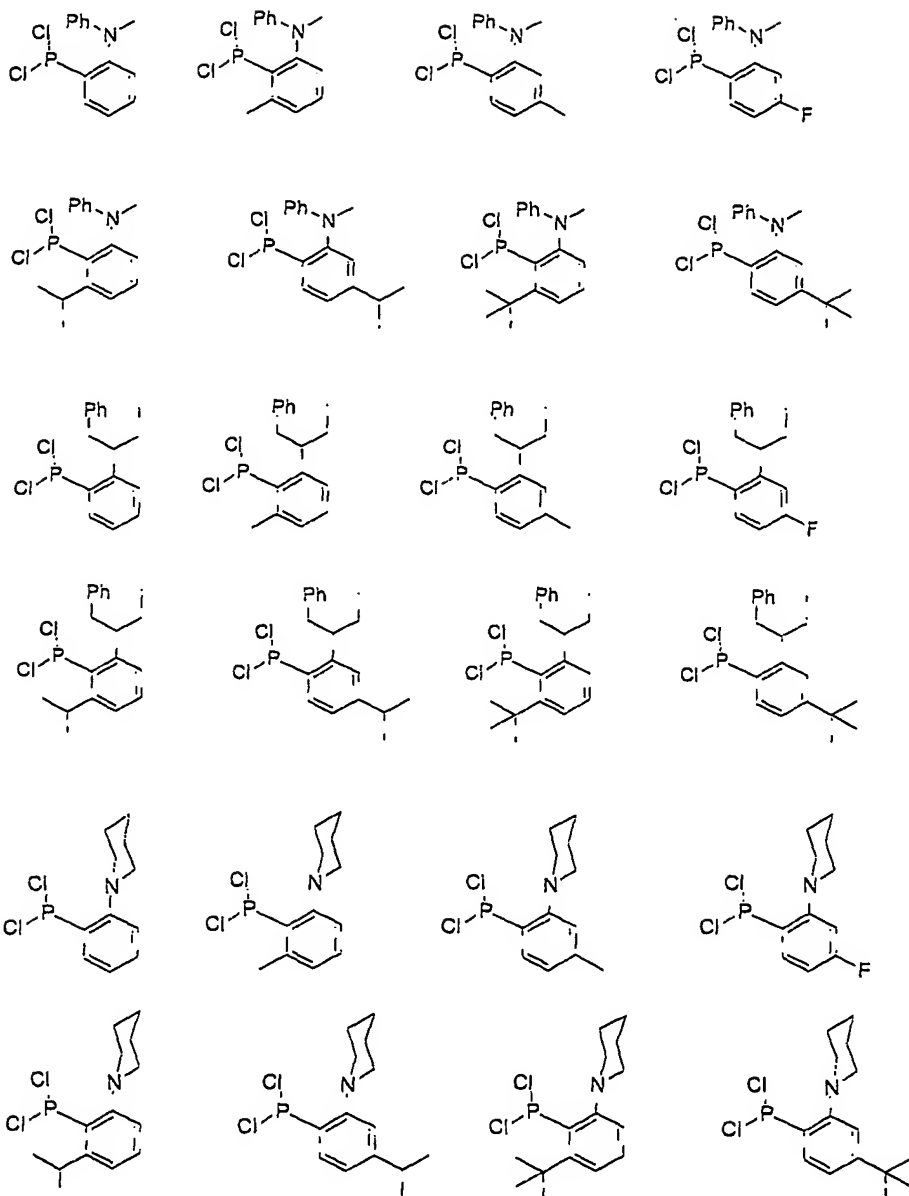
反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(8)で示される金属アリールに対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。
25

本反応は例えば、式(26F)で示されるアリール化合物に式(26E)で示されるホスフィンハライドを加えることによって行うことができる。反応温度は、通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは、-80℃~100℃の範囲である。

30 得られた反応混合物から通常の方法、例えば不溶物を濾過することで除去し、溶媒を留去する方法により、式(26B)で示されるホスフィン化合物を得ることができる。また必要に応じてシリカゲルカラムクロマトグラフィーなどの方法により精製される。

式 (26C) で示されるホスフィンジハライドの具体例として、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

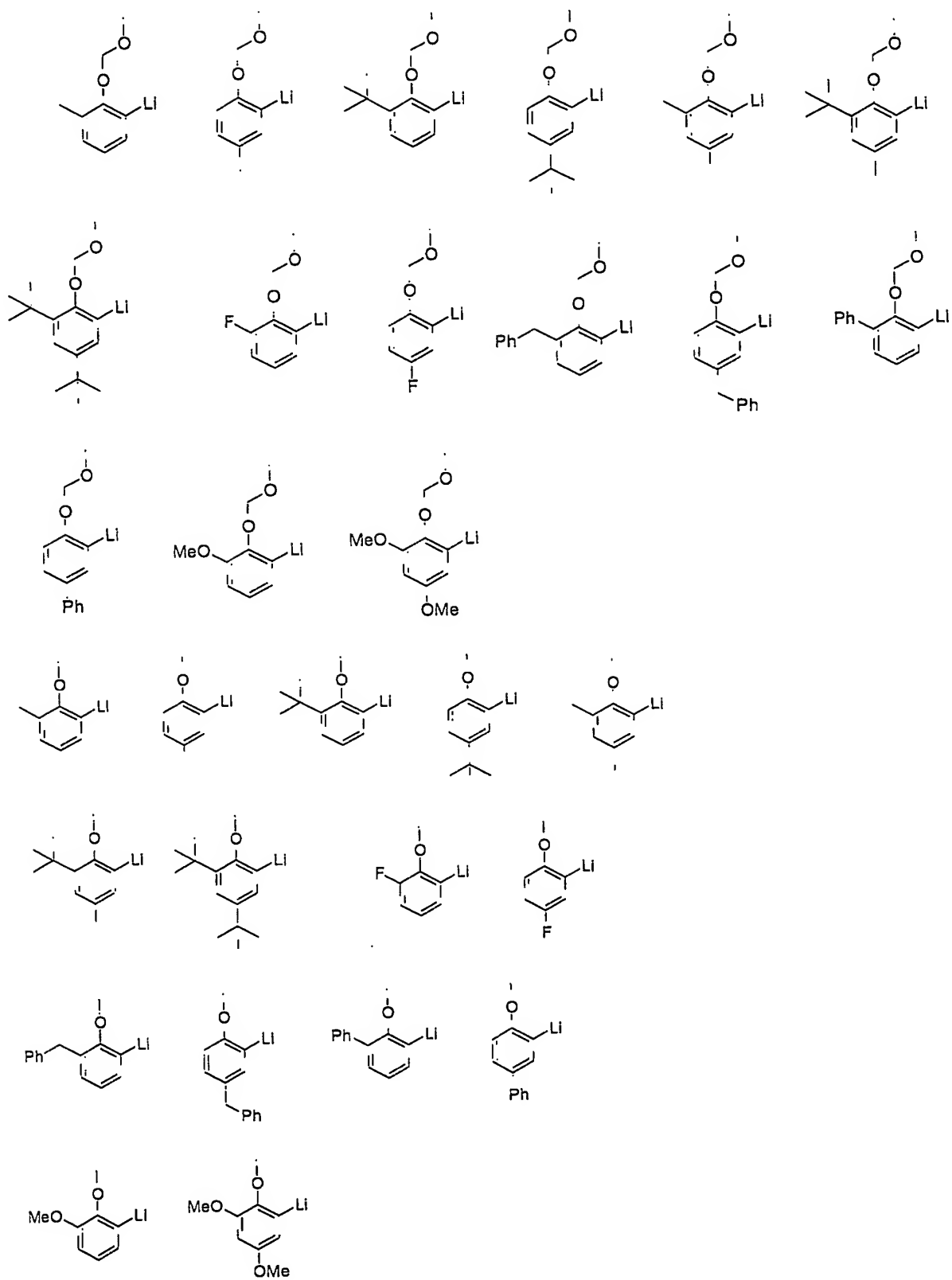




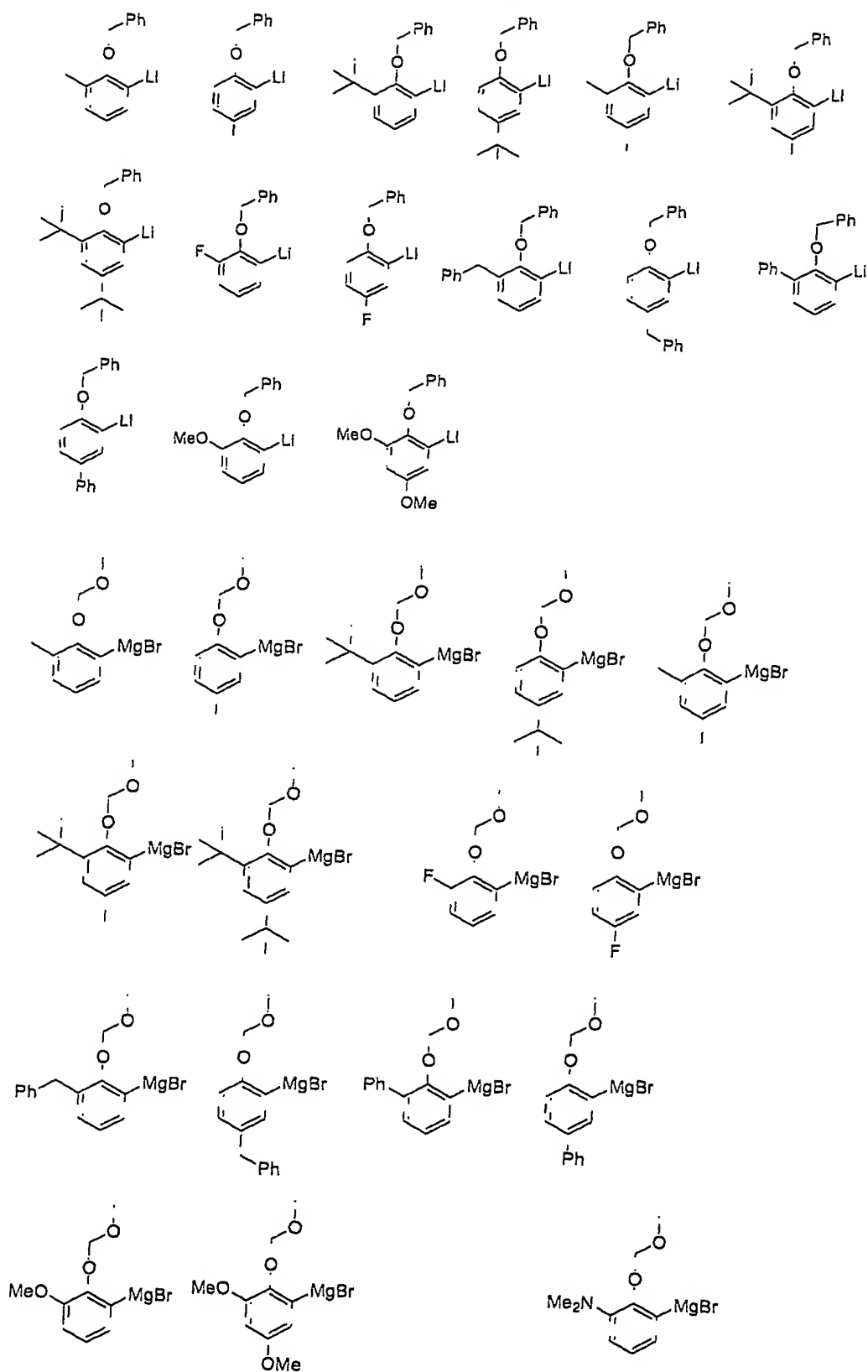
などが挙げられ、上記式において、塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子に置換した化合物も挙げられる。

式(26D)で示される金属アリールの具体例として、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

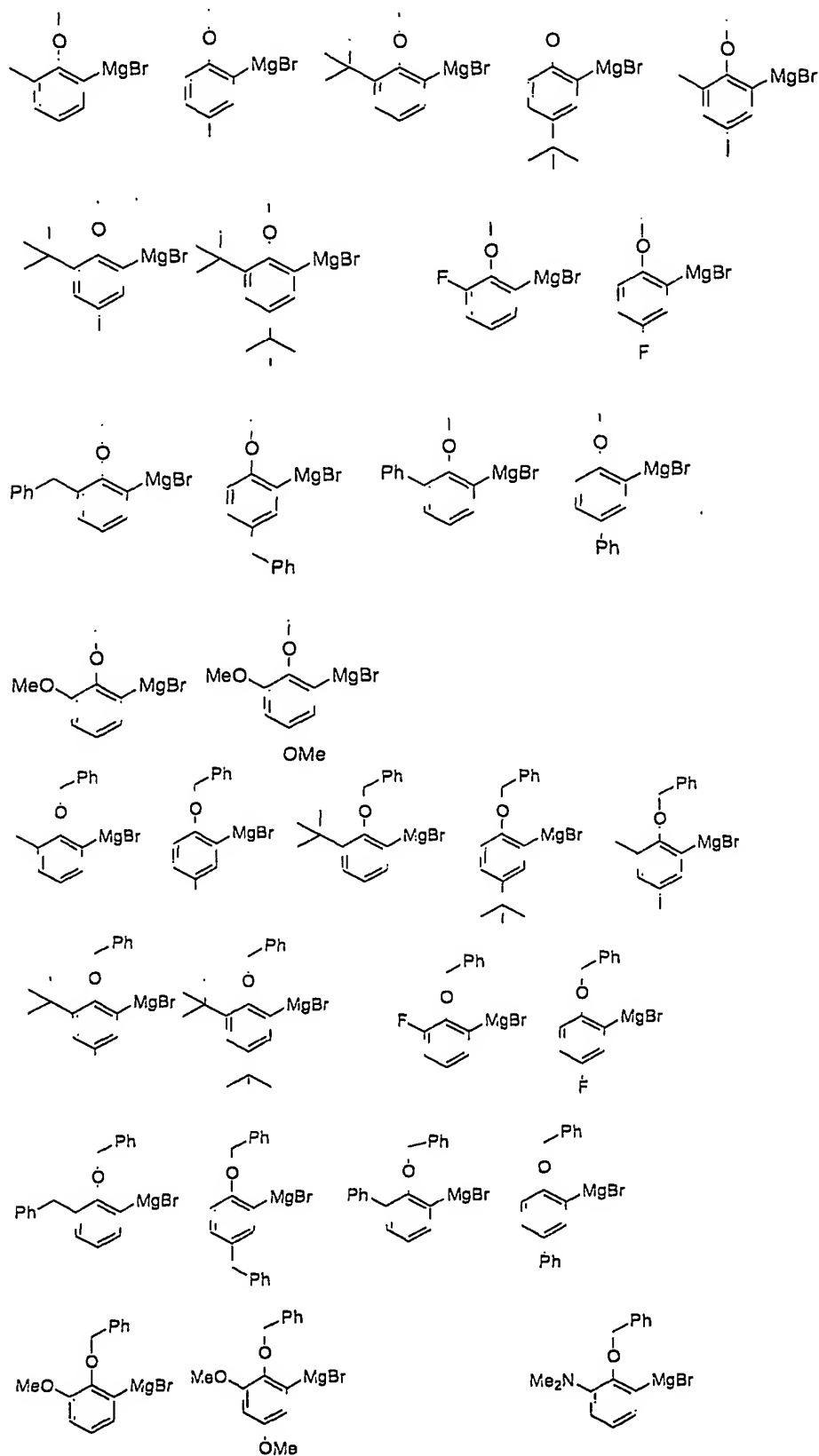
164



165

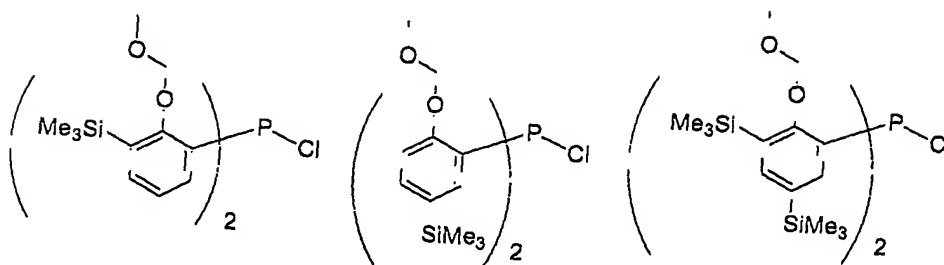
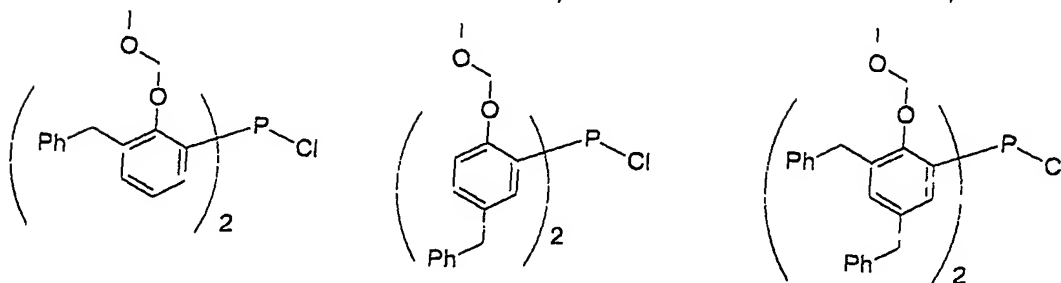
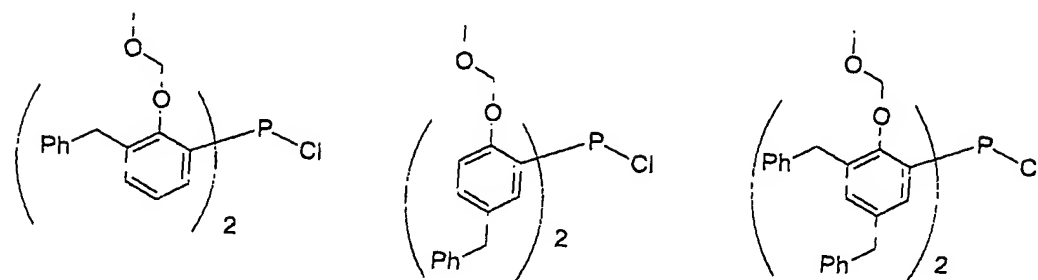
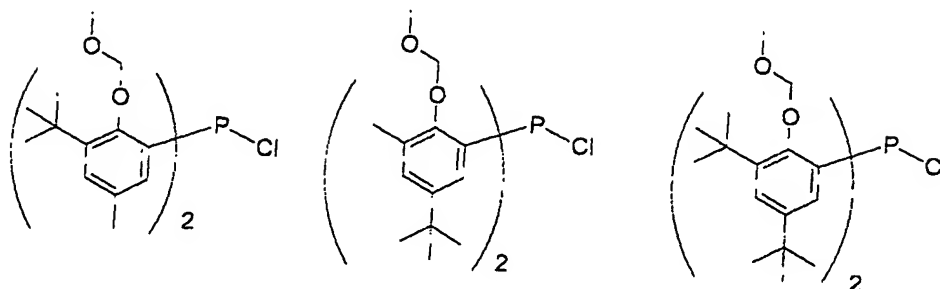
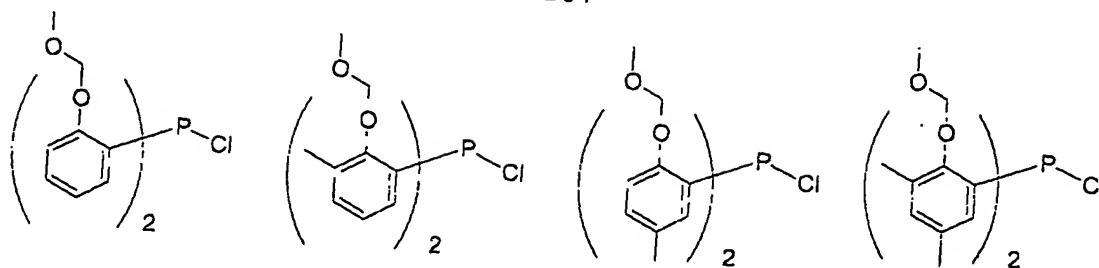


166

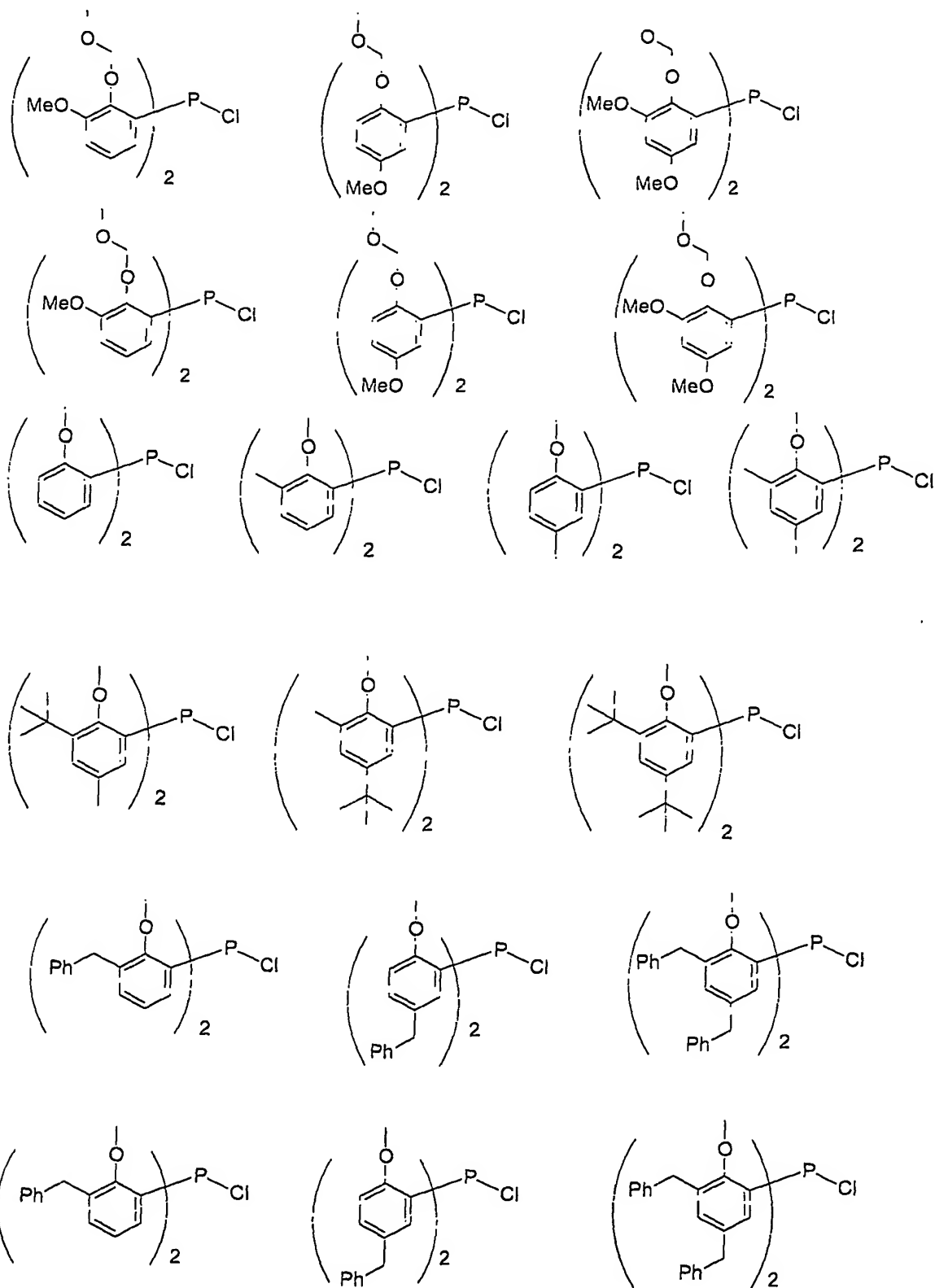


式(26E)で示されるホスフィンハライドの具体例として、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

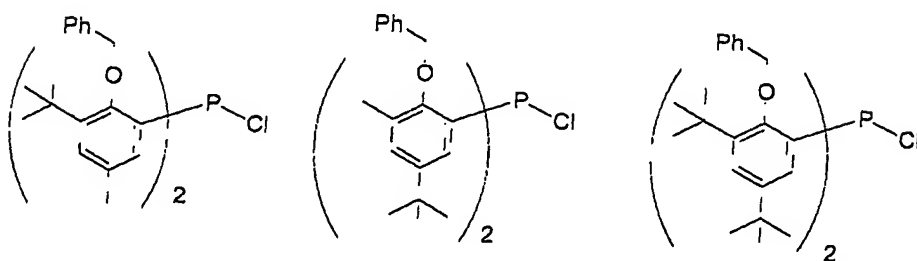
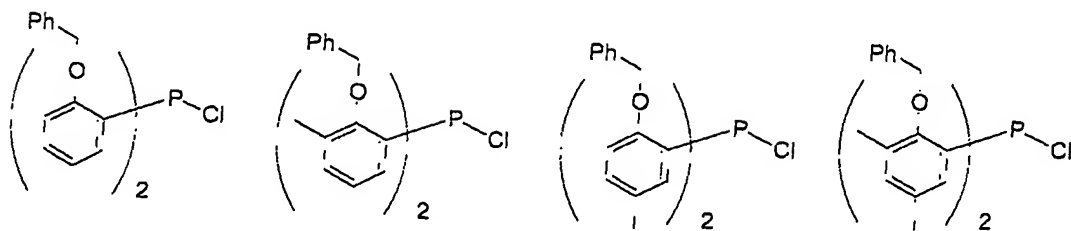
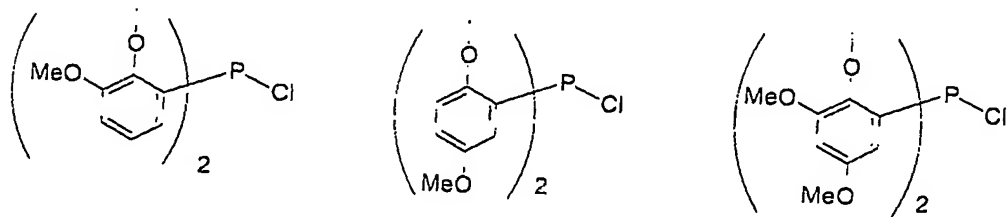
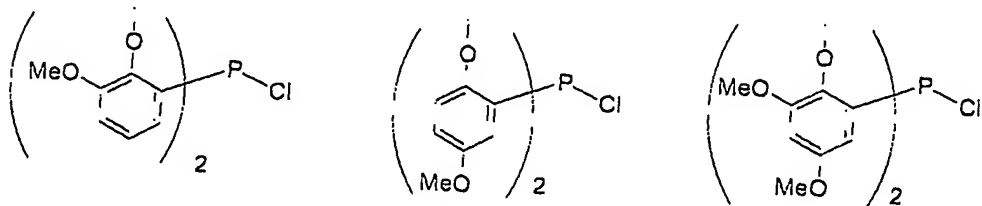
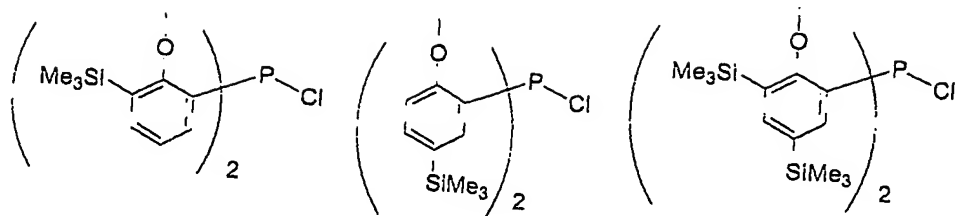
167



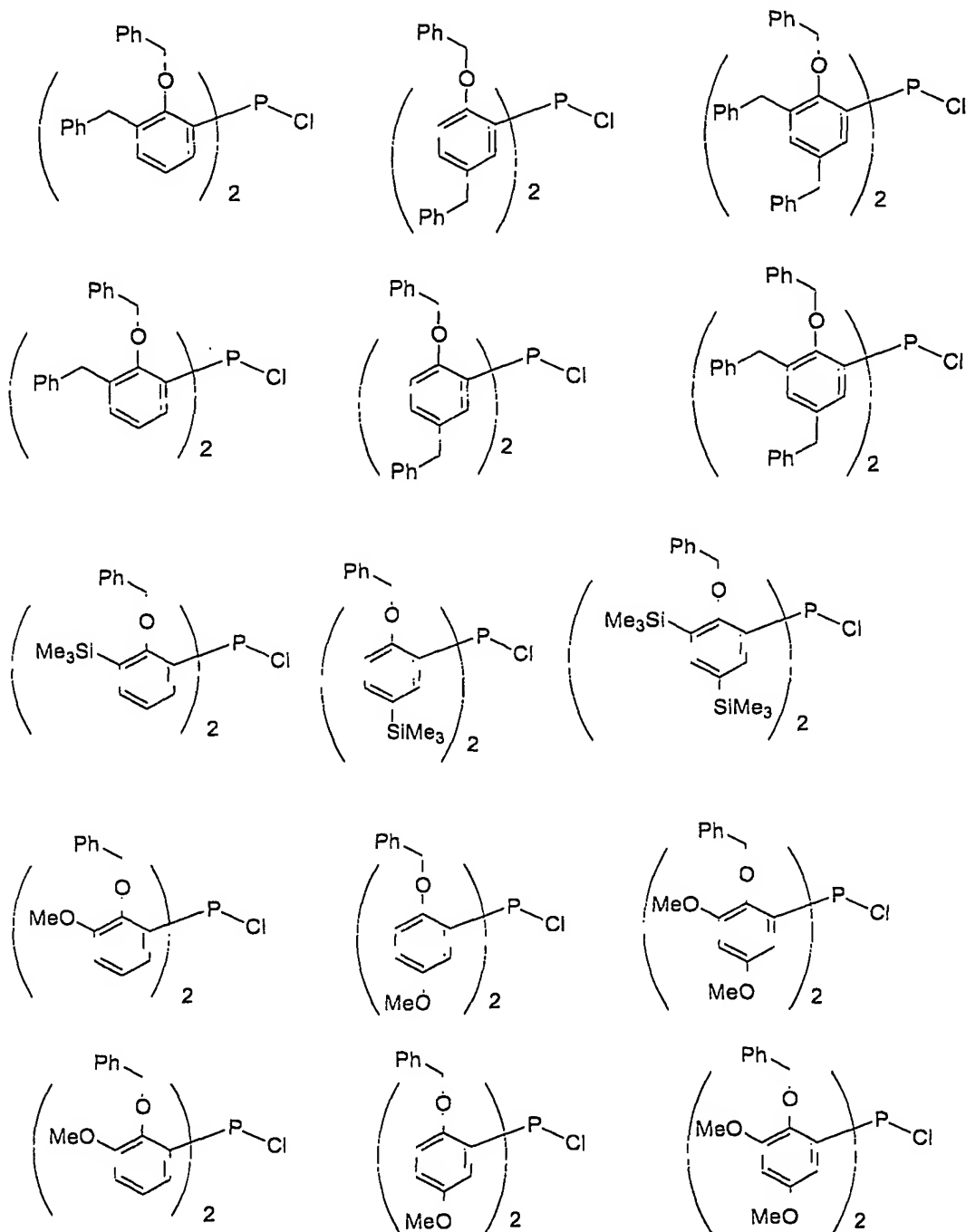
168



169



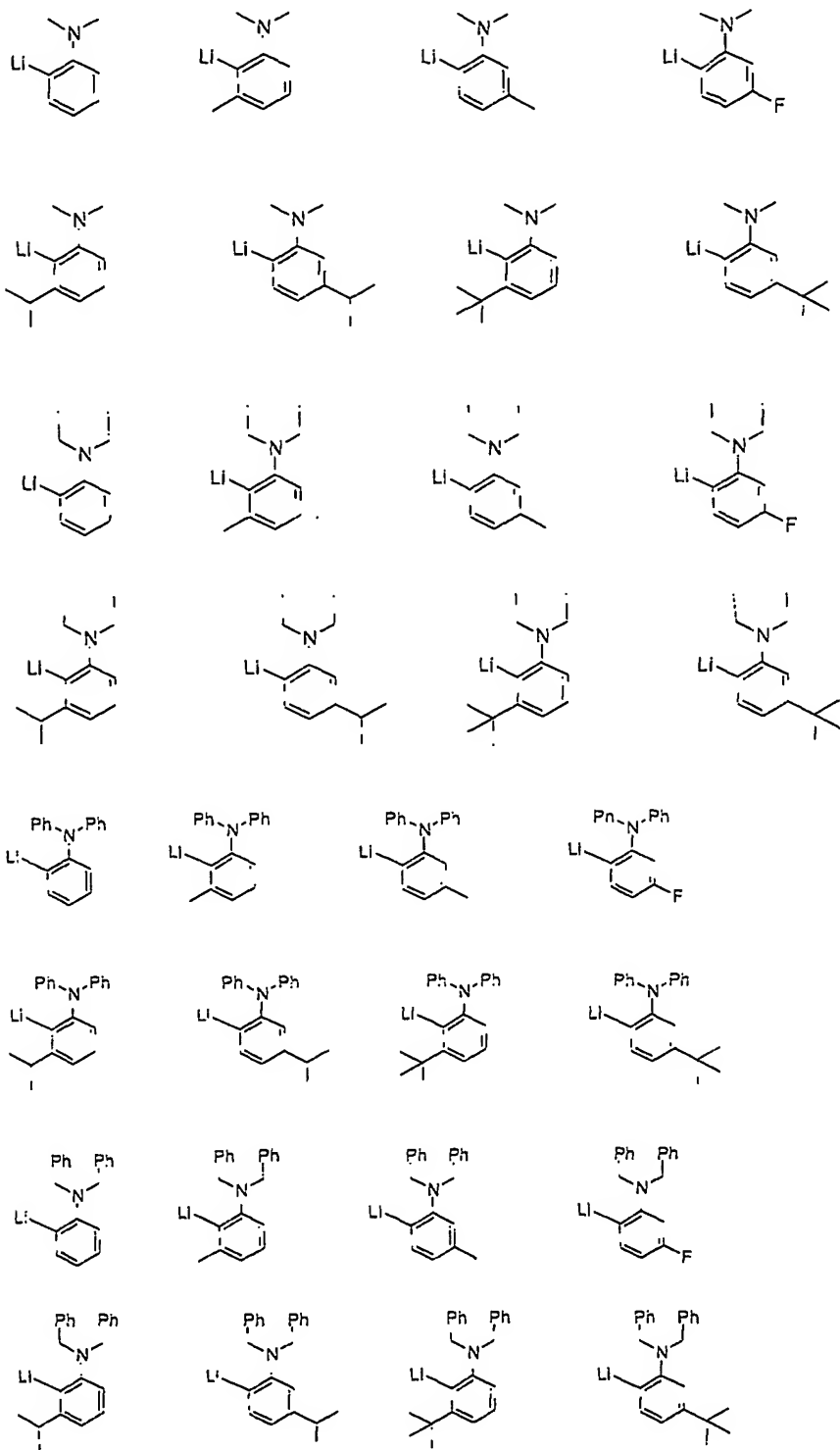
170



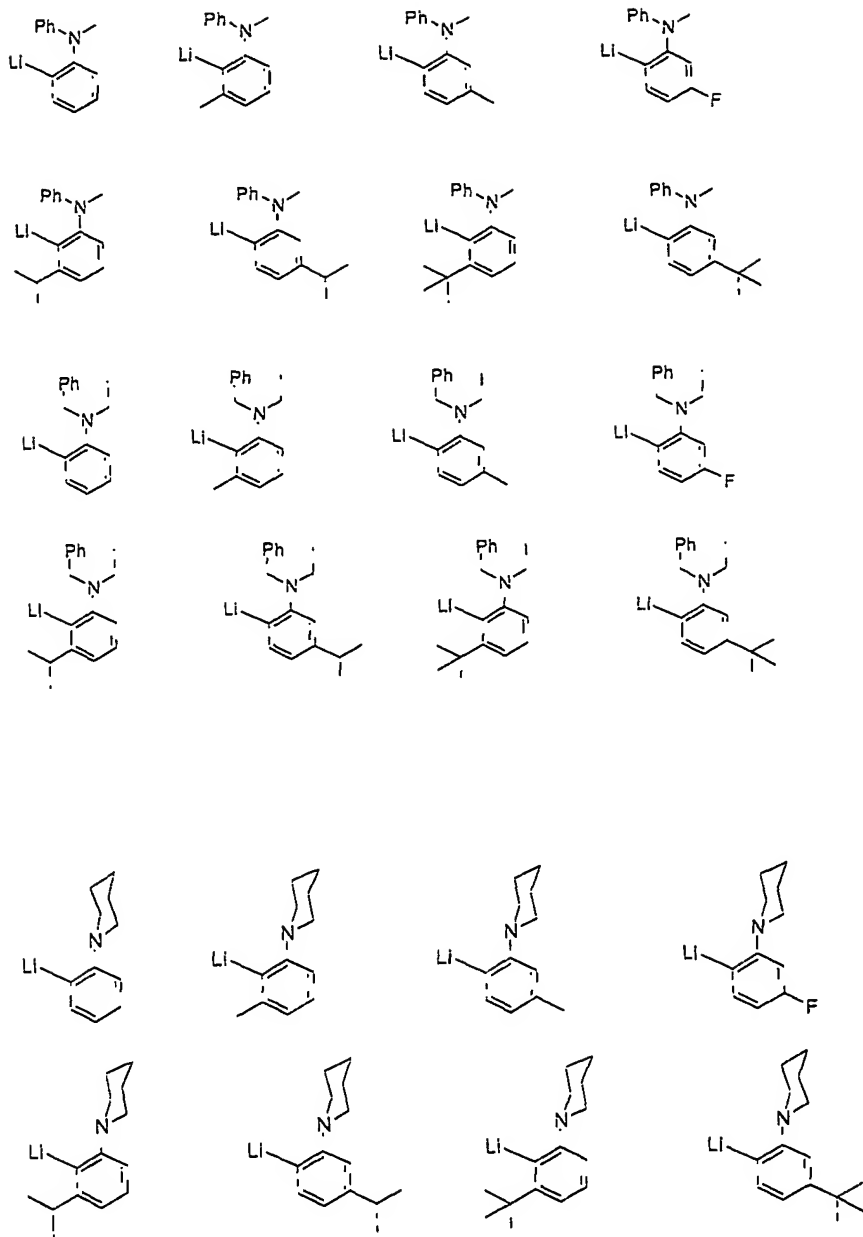
5

式(26F)で示されるアリール化合物の具体例として、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

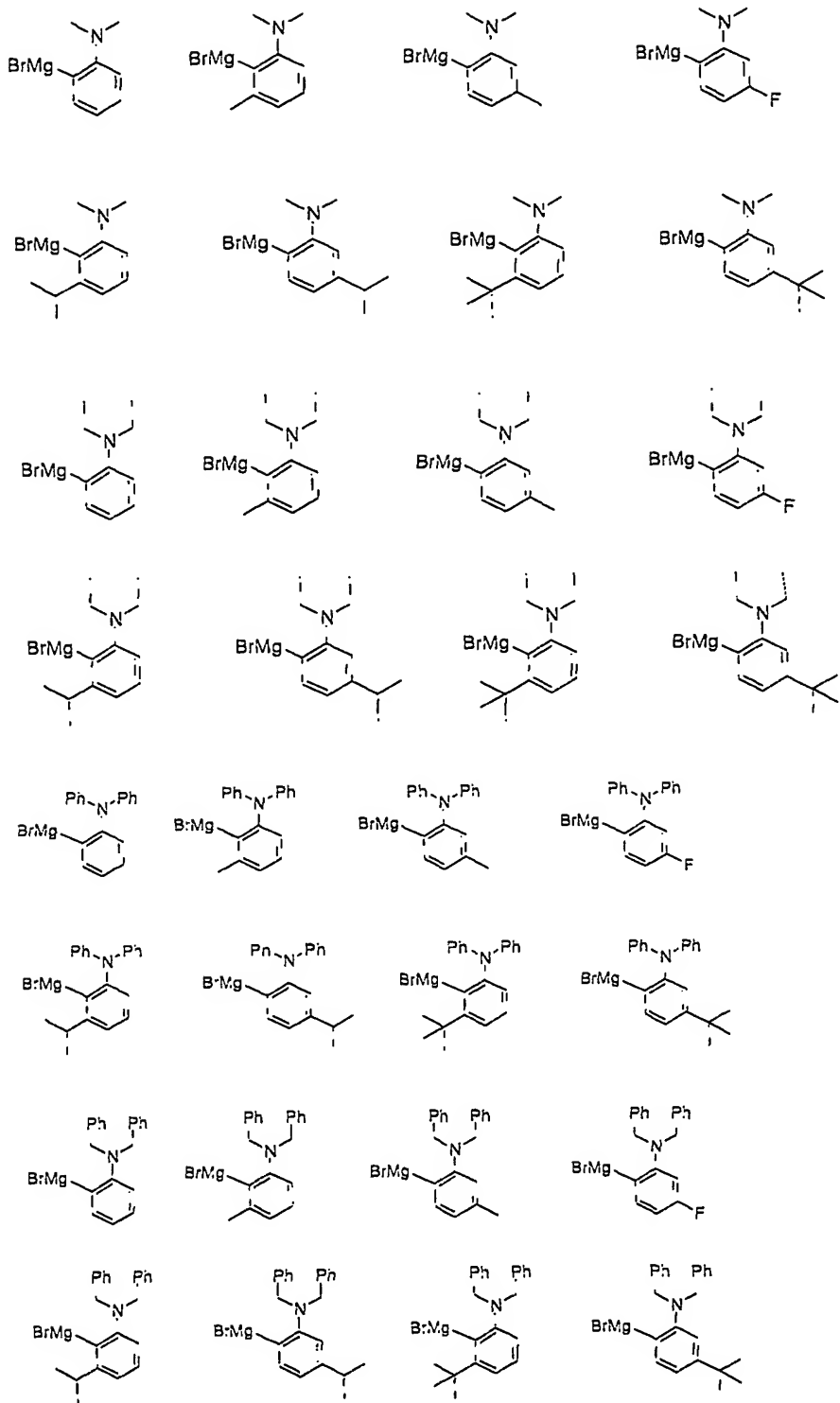
171



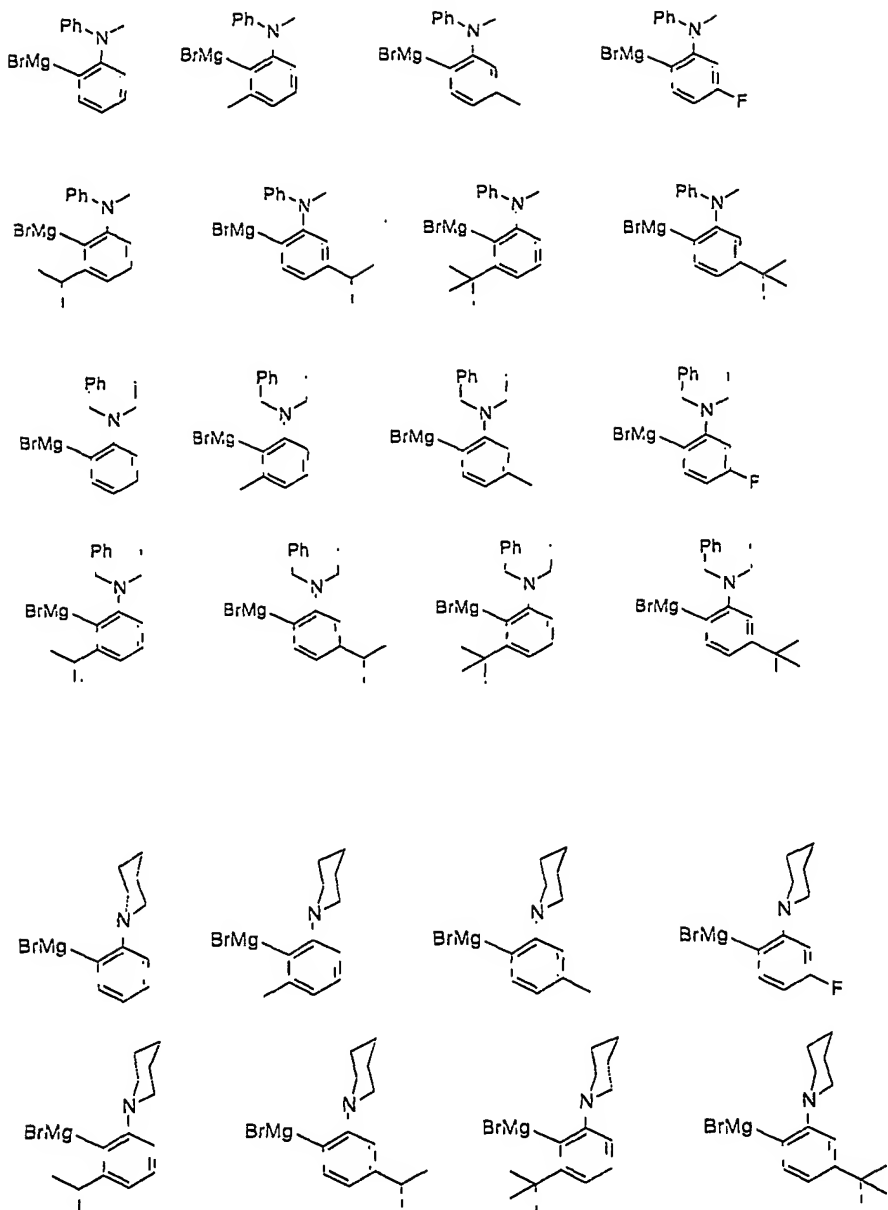
172



173



174



本発明の式（２）の配位子を式（４）の遷移金属化合物と反応させて得られる遷移金属錯体について以下説明する。

- ５ 式（４）の遷移金属において、Mで表される周期律表の第４族の元素としては、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム等が例示され、チタニウムおよびジルコニウムが、好ましい。

式（４）において、X¹で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示され、塩素原子が好ましい。

- X¹における置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オ
- 10

クチル基、*n*-デシル基が例示され、さらにこれらがハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基、炭化水素で置換されたシリル基で置換された置換基が例示され、その具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、トリクロロメチル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、トリメチルシリルメチル基などが例示される。置換されていてもよい炭素原子数1~10のアルキル基のうち、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基等が好ましいものとして例示され、さらに好ましくはメチル基が挙げられる。

X¹における置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基としては、ベンジル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、ジフェニルメチル基等が例示され、これらはさらに、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基、炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 3-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(*n*-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(*n*-ブチルフェニル)メチル基、(*sec*-ブチルフェニル)メチル基、(*tert*-ブチルフェニル)メチル基、(*n*-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(*n*-ヘキシルフェニル)メチル基、(*n*-オクチルフェニル)メチル基、(*n*-デシルフェニル)メチル基、(*n*-ドデシルフェニル)メチル基、(フルオロフェニル)メチル基、(ジフルオロフェニル)メチル基、(ペンタフルオロフェニル)メチル基、(クロロフェニル)メチル基、(メトキシフェニル)メチル基、(フェノキシフェニル)メチル基、(ジメチルアミノフェニル)メチル基、(トリメチルシリルフェニル)メチル基などが例示される。好ましい置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基としてはベンジル

基が例示される。

X¹ における置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

これらはさらに、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基、炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、4-トリメチルシリルフェニル基などが例示される。好ましい置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基としては、フェニル基が例示される。

X¹ における炭素原子数1～10のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基が例示される。これらはさらに置換されていてもよく、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基、炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示される。

置換されたアルコキシ基の具体例としては、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、フルオロエトキシ基、ジフルオロエトキシ基、トリフルオロエトキシ基、テトラフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロプロポキシ基、パーフルオロブチルオキシ基、パーフルオロペンチルオキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基、パーフルオロデシルオキシ基、トリクロロメチルオキシ

基、メトキシメトキシ基、フェノキシメトキシ基、ジメチルアミノメトキシ基、トリメチルシリルメトキシ基などが例示される。好ましい置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基としては、メトキシ基が例示される。

- X^1 における置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基、ジフェニルメトキシ基が例示され、これらはさらに置換されていてもよく、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基、炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2,3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(n-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(n-ブチルフェニル)メトキシ基、(sec-ブチルフェニル)メトキシ基、(tert-ブチルフェニル)メトキシ基、(n-ペンチルフェニル)メトキシ基、(ネオペンチルフェニル)メトキシ基、(n-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(n-オクチルフェニル)メトキシ基、(n-デシルフェニル)メトキシ基、(n-ドデシルフェニル)メトキシ基、(フルオロフェニル)メチル基、(ジフルオロフェニル)メチル基、(ペンタフルオロフェニル)メチル基、(クロロフェニル)メチル基、(メトキシフェニル)メチル基、(フェノキシフェニル)メチル基、(ジメチルアミノフェニル)メチル基、(トリメチルシリルフェニル)メチル基などが例示される。好ましい置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基としてはベンジルオキシ基が例示される。

- X^1 における置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基が挙げられる。これらはさらに置換されていてもよく、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基、炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、

2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、2-フルオロフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、4-フルオロフェノキシ基、3, 5-ジフルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、2-メトキシフェノキシ基、3-メトキシフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-フェノキシフェノキシ基、4-ジメチルアミノフェノキシ基、4-トリメチルシリルフェノキシ基などが例示される。好ましい置換されていてもよい炭素原子数7~20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。

X¹ における置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素で置換されていてもよいアミノ基において、ここでの炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基などの炭素原子数6~20のアリール基等が挙げられる。かかる炭素数1~20の炭化水素で置換されたアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられ、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が挙げられる。

L または L¹ で示される中性配位子とは、エーテル、スルフィド、アミン、ホスフィン、オレフィンなどの中性官能基を有する分子を示し、分子内に複数箇所の配位官能基を有していてもよい。

具体的な中性配位子としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル t

tert-ブチルエーテル、フラン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメトキシエタン、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、メチル tert-ブチルスルフィド、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、エチレンジチオール ジメチルスルフィド、エチレンジチオール ジエチルスルフィド、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ピリジン、2, 2'-ビピリジン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ビナフチル、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、オクテン、オクタジエン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、ノルボルネン、ノルボルナジエン等が挙げられる。

式(4)で示される遷移金属化合物としては、例えばテトラベンジルチタン、テトラネオペンチルチタン、四塩化チタン、テトライソプロポキシチタン、ジイソプロポキシチタニウム ジクロライド、テトラキス(ジメチルアミノ)チタン、テトラキス(ジエチルアミノ)チタン、ビス(ジメチルアミノ)チタニウム ジクロライド、ビス(ジエチルアミノ)チタニウム ジクロライド、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)チタニウム、ビス(トリフルオロアセトキシ)チタニウム ジクロライド、三塩化チタン-3テトラヒドロフラン錯体、四塩化チタン-2テトラヒドロフラン錯体、

テトラベンジルジルコニウム、テトラネオペンチルジルコニウム、四塩化ジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、ジイソプロポキシジルコニウム ジクロライド、テトラキス(ジメチルアミノ)ジルコニウム、テトラキス(ジエチルアミノ)ジルコニウム、ビス(ジメチルアミノ)ジルコニウム ジクロライド、ビス(ジエチルアミノ)ジルコニウム ジクロライド、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ジルコニウム、ビス(トリフルオロアセトキシ)ジルコニウム ジクロライド、三塩化ジルコニウム-3テトラヒドロフラン錯体、四塩化ジルコニウム-2テトラヒドロフラン錯体、

テトラベンジルハフニウム、テトラネオペンチルハフニウム、四塩化ハフニウム、テトライソプロポキシハフニウム、ジイソプロポキシハフニウム ジクロライド、テトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウム、テトラキス(ジエチルアミノ)ハフニウム、ビス(ジメチルアミノ)ハフニウム ジクロライド、ビス(ジエチルアミノ)ハフニウム ジクロライド、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ハフニウム、ビス(トリフルオロアセトキシ)ハフニウム ジクロライド、三塩化ハフニウム-3テトラヒドロフラン錯体、四塩化ハフニウム-2テトラヒドロフラン錯体などが挙げられる。

遷移金属錯体は、ホスフィン化合物(2)と式(4)の遷移金属化合物を反応させることにより製造することができる。

式(2)のホスフィン化合物と式(4)の遷移金属化合物の使用量は、特に限定されないが、1:0.1から1:10の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:0.5から1:2の範囲である。

反応に際しては、必要により塩基が用いられる。かかる塩基としては、例えば水素化ナトリウム、水素化カリウムといった金属水素化合物、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物などが挙げられ、その使用量は式(2)のホスフィン化合物1モルに対して通常0.5~5モルの範囲である。

上記反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(2)のホスフィン化合物1重量部に対して通常1~200重量部、好ましくは3~50重量部の範囲である。

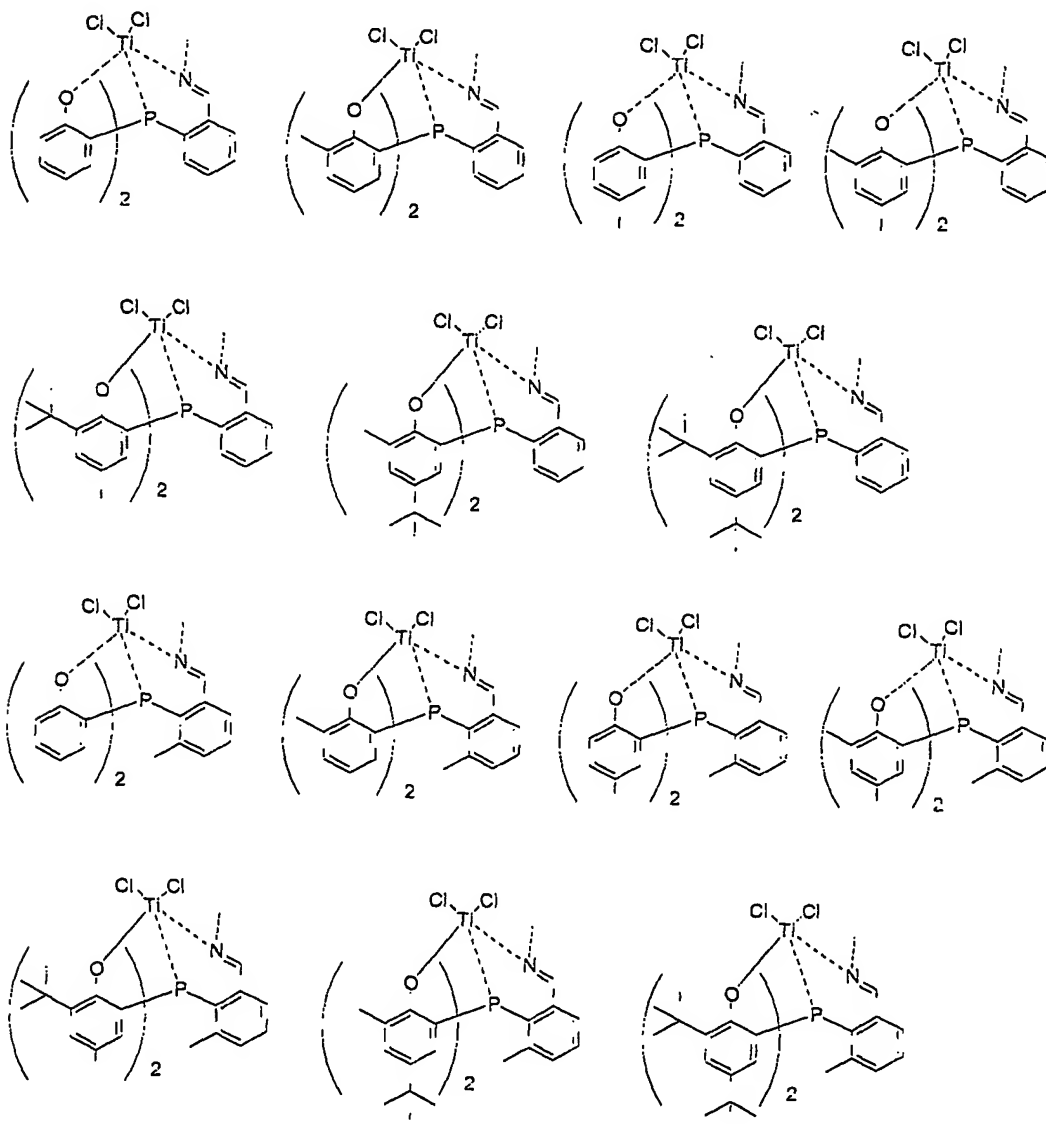
上記反応は通常、溶媒に式(2)のホスフィン化合物に必要な応じて塩基を加えたのち式(4)の遷移金属化合物を加えることによって行うことができる。反応温度は通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-80~100℃程度の範囲である。

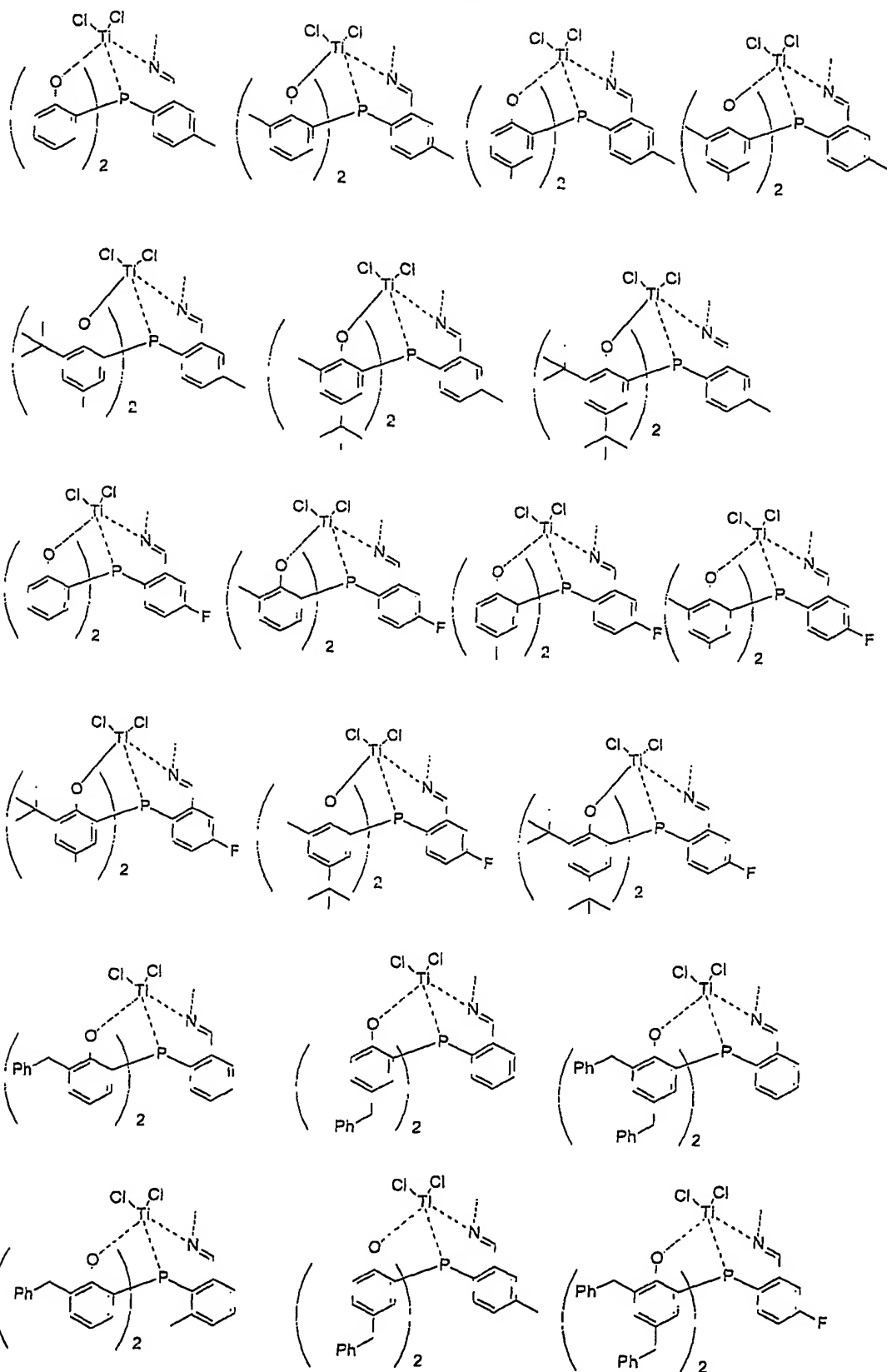
得られた反応混合物から通常の方法、例えば生成した沈殿を濾別後、濾液を濃縮して固形物を析出させるなどの手法により、遷移金属錯体を取得することができる。

得られた反応混合物から通常の方法、例えば生成した沈殿を濾別後、濾液を濃縮して固形物を析出させるなどの手法により、遷移金属錯体を取得することができる。

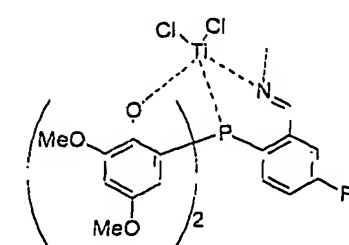
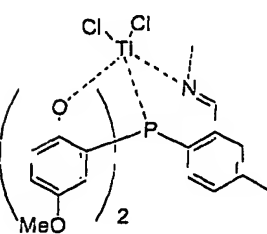
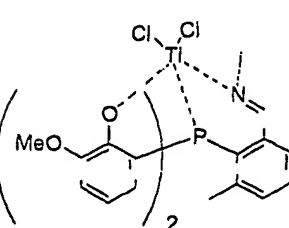
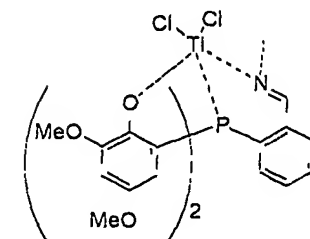
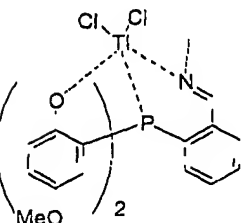
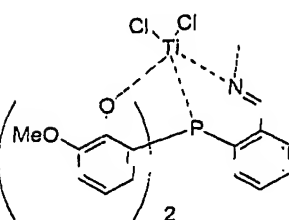
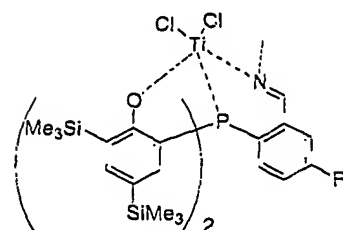
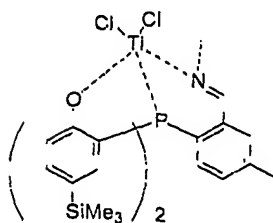
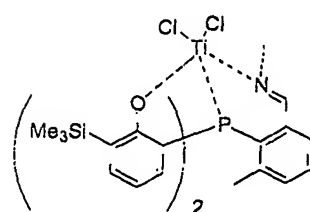
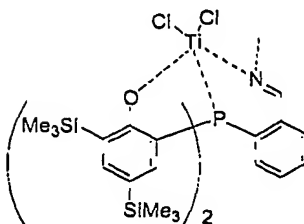
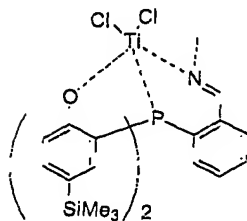
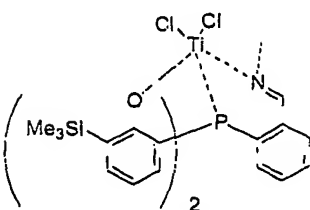
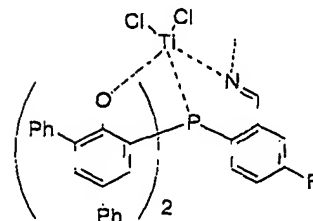
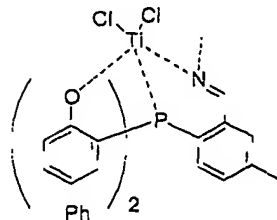
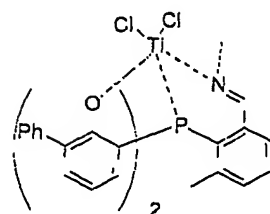
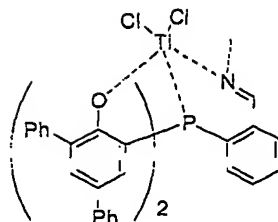
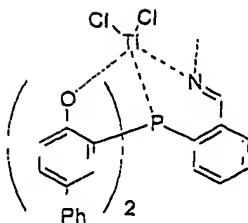
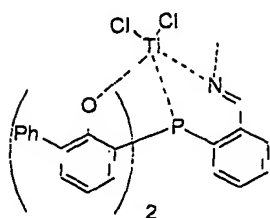
かくして得られる遷移金属錯体としては、典型的には、式(3)の遷移金属錯体が示される。さらに式(3)において、G²の各式に対応する部分構造を有する下記の化合物が例示される。

式(3)で示される遷移金属錯体としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

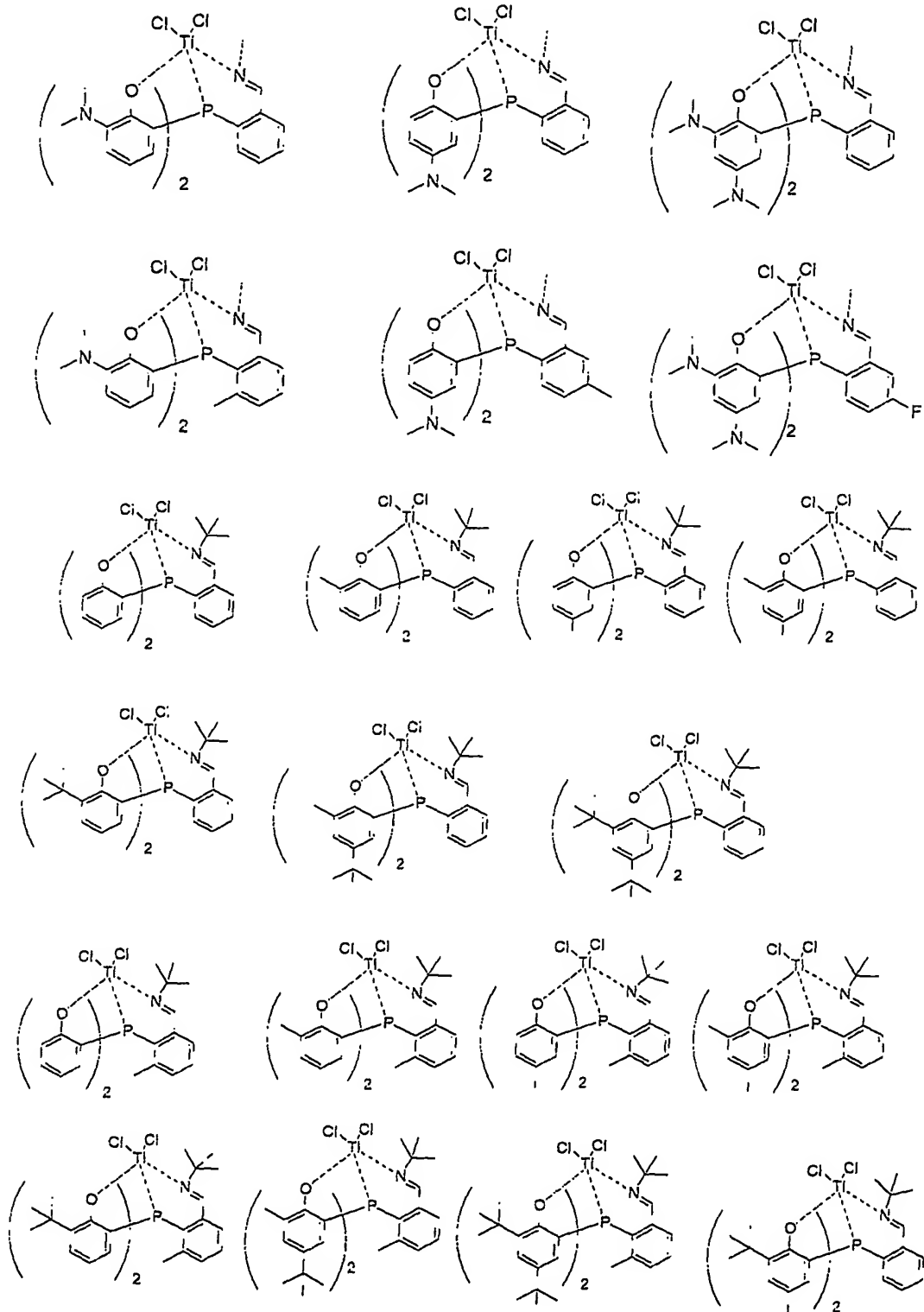




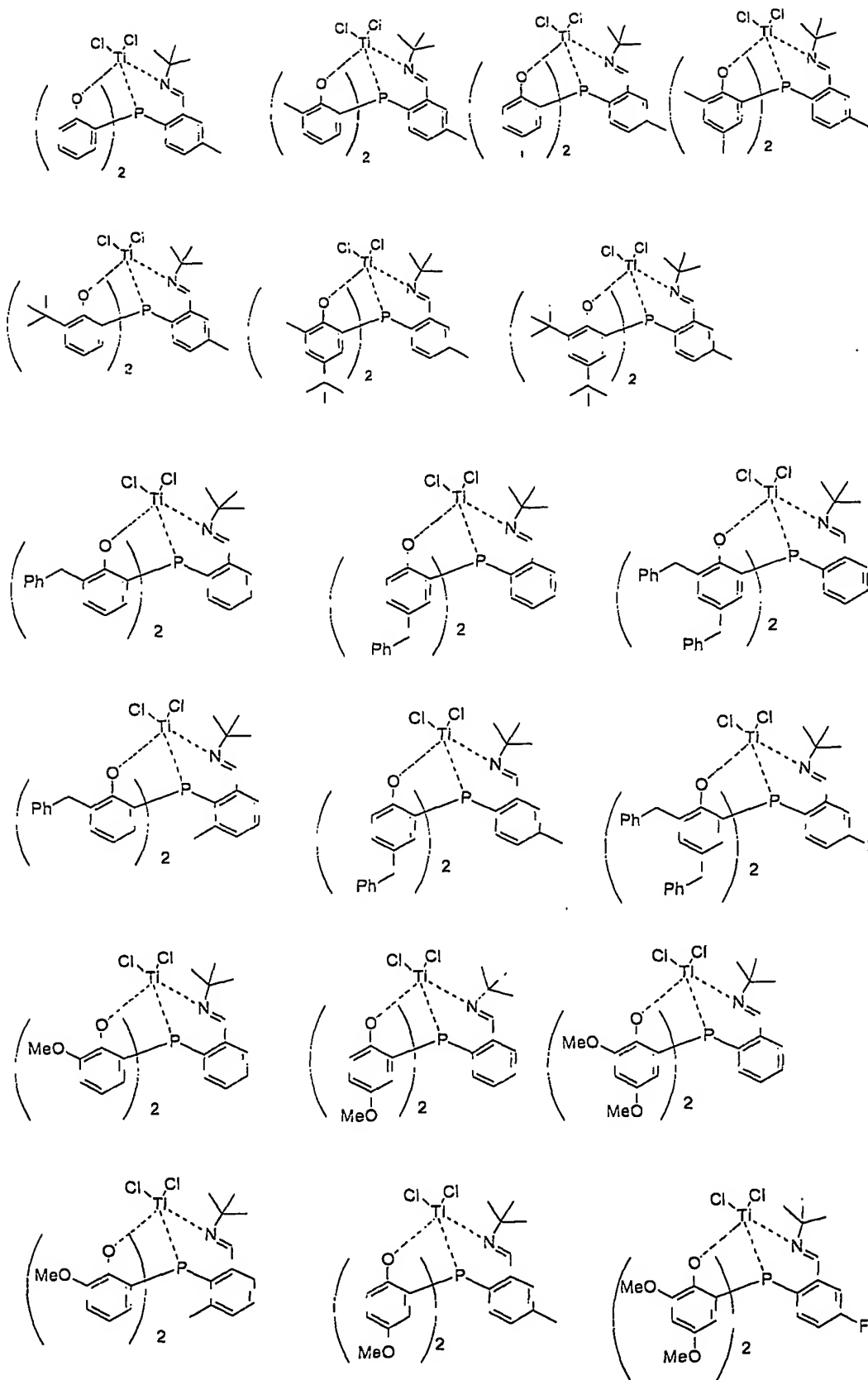
183

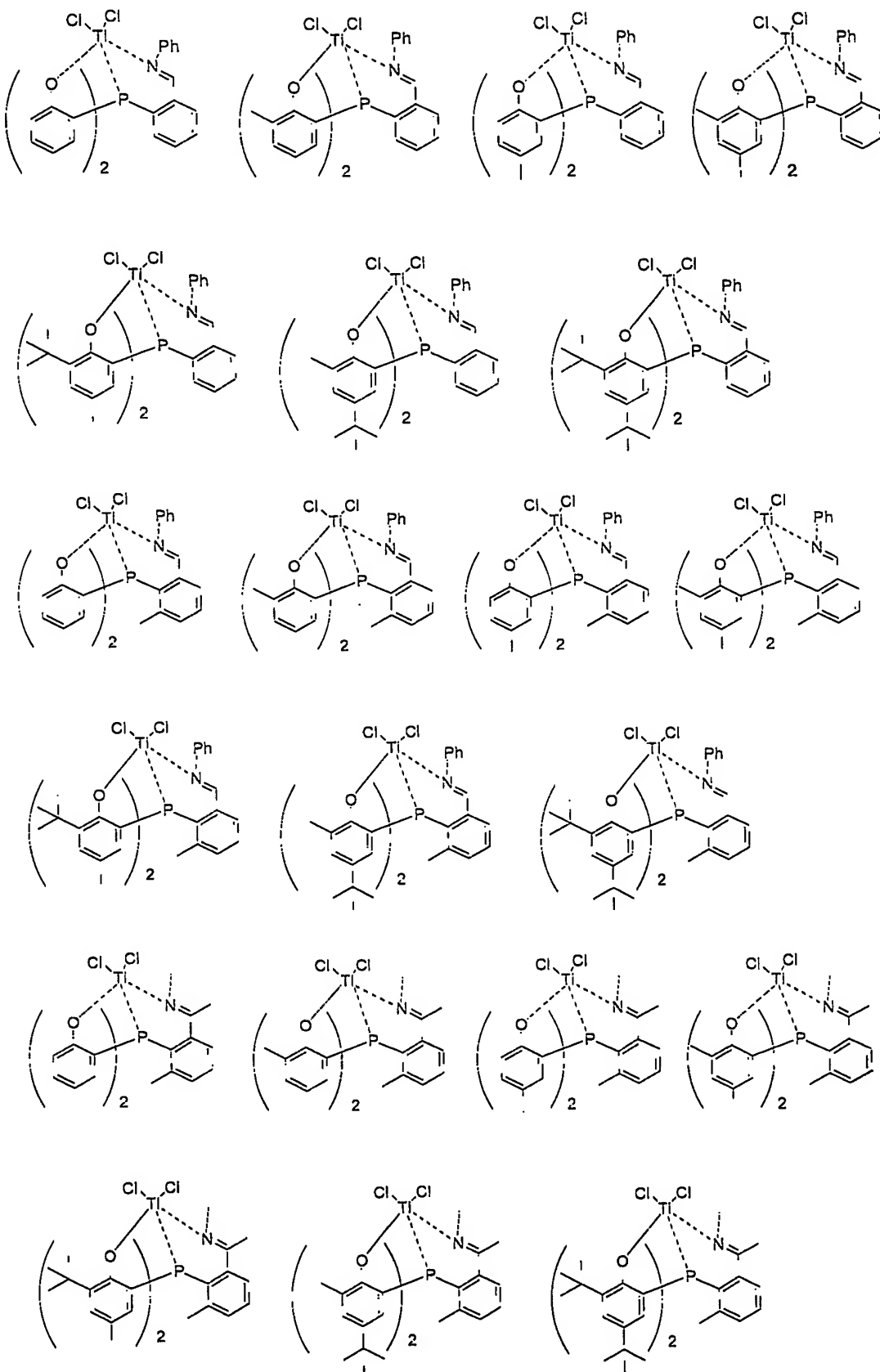


184

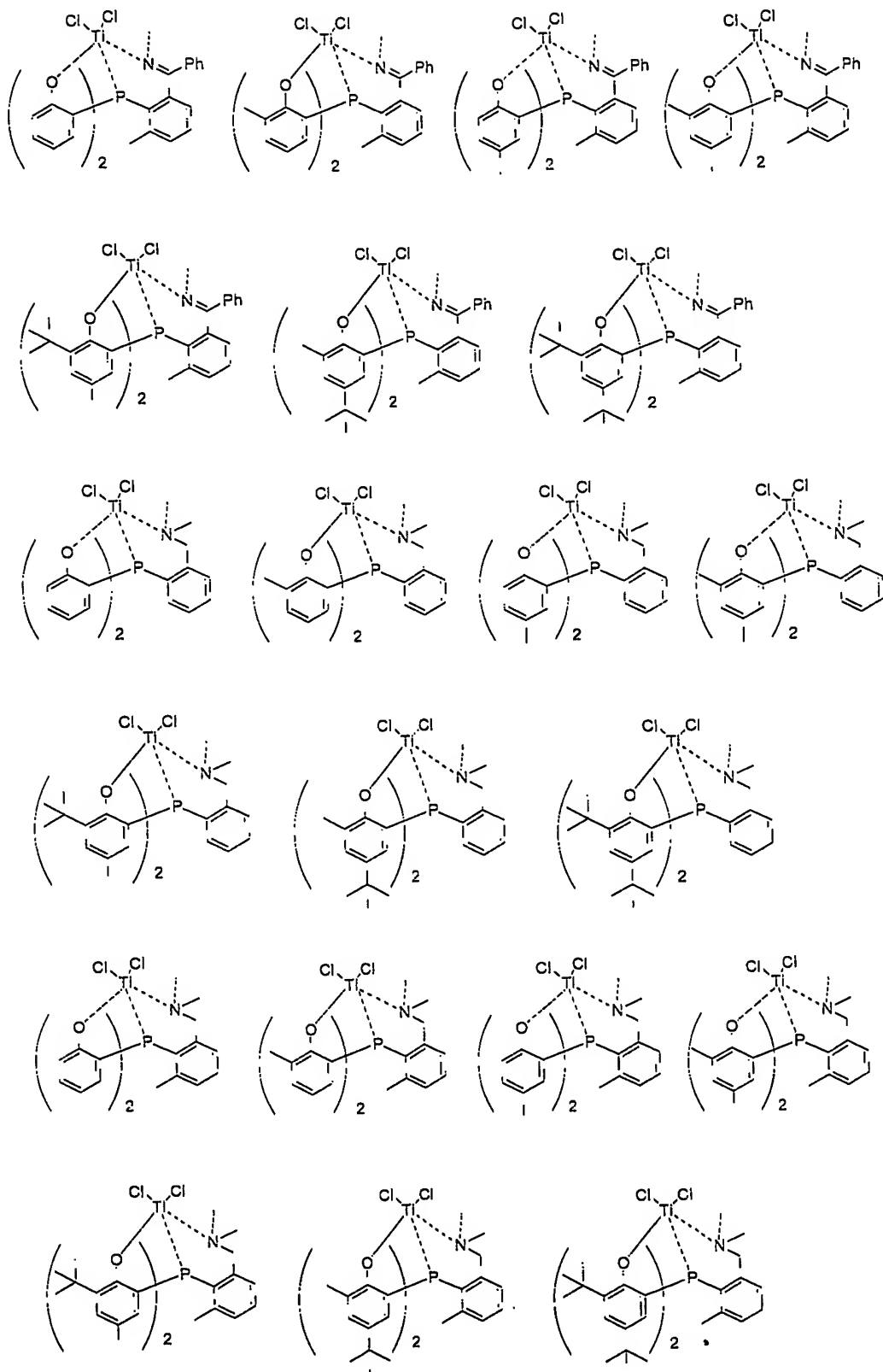


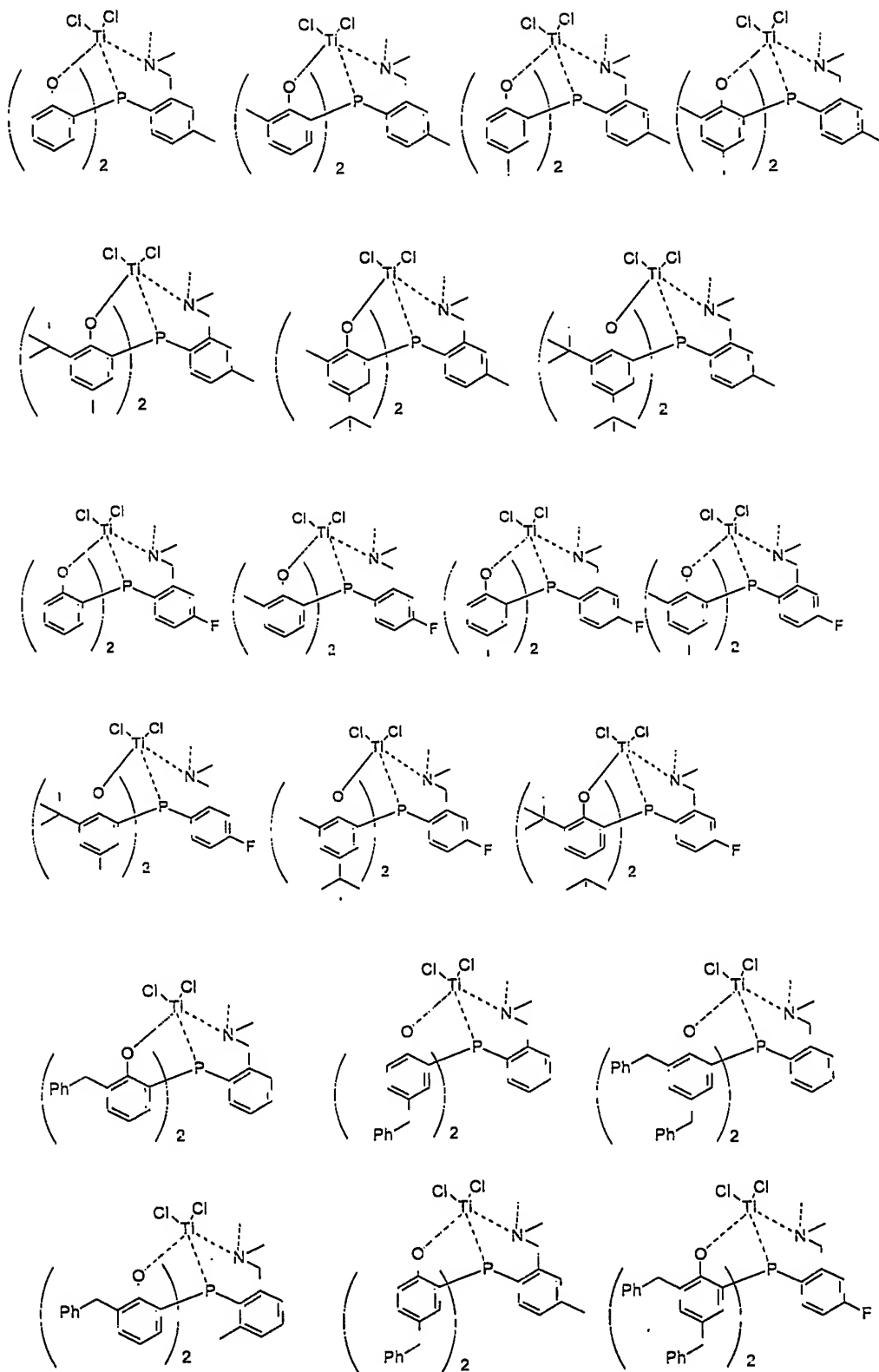
185



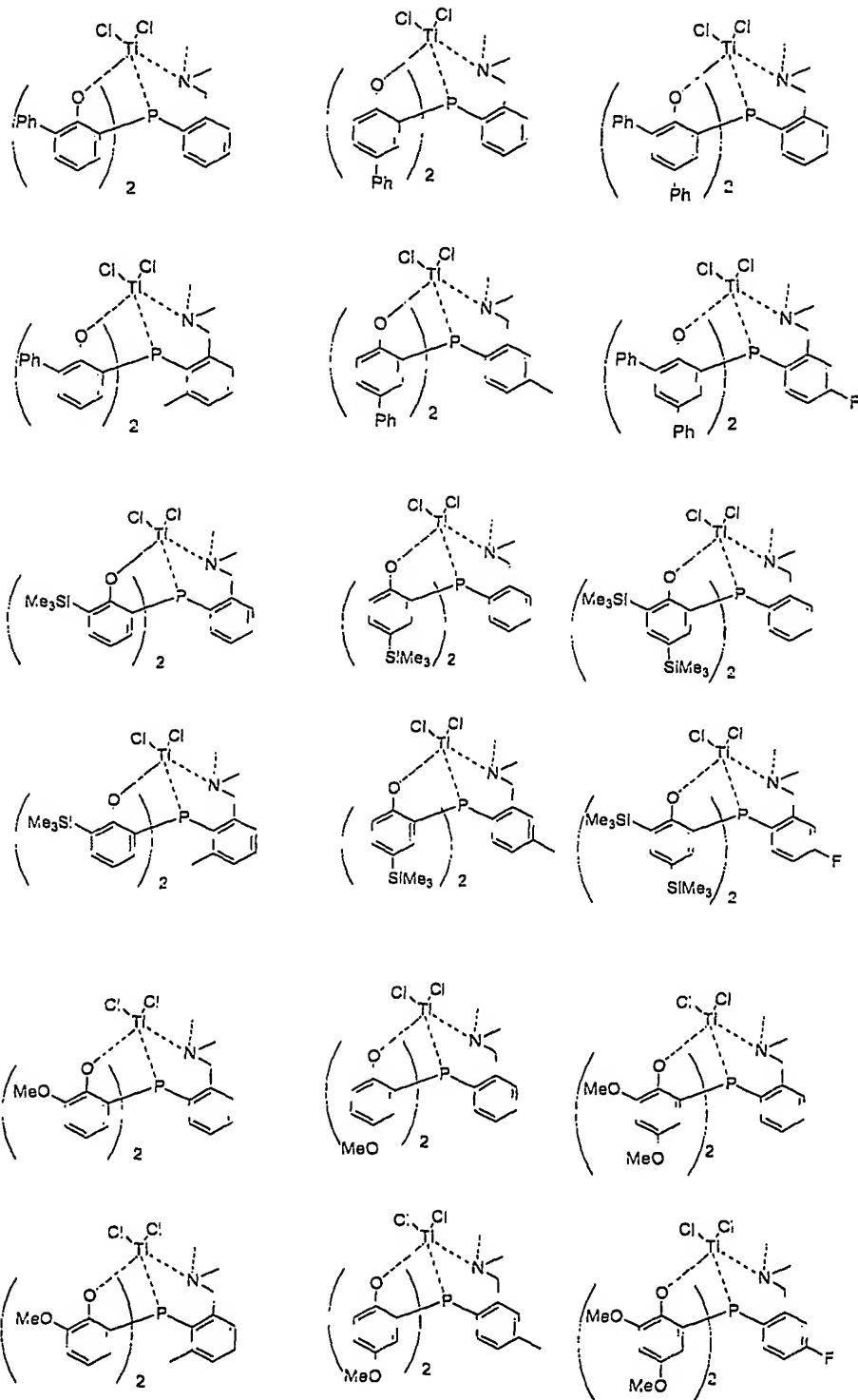


187

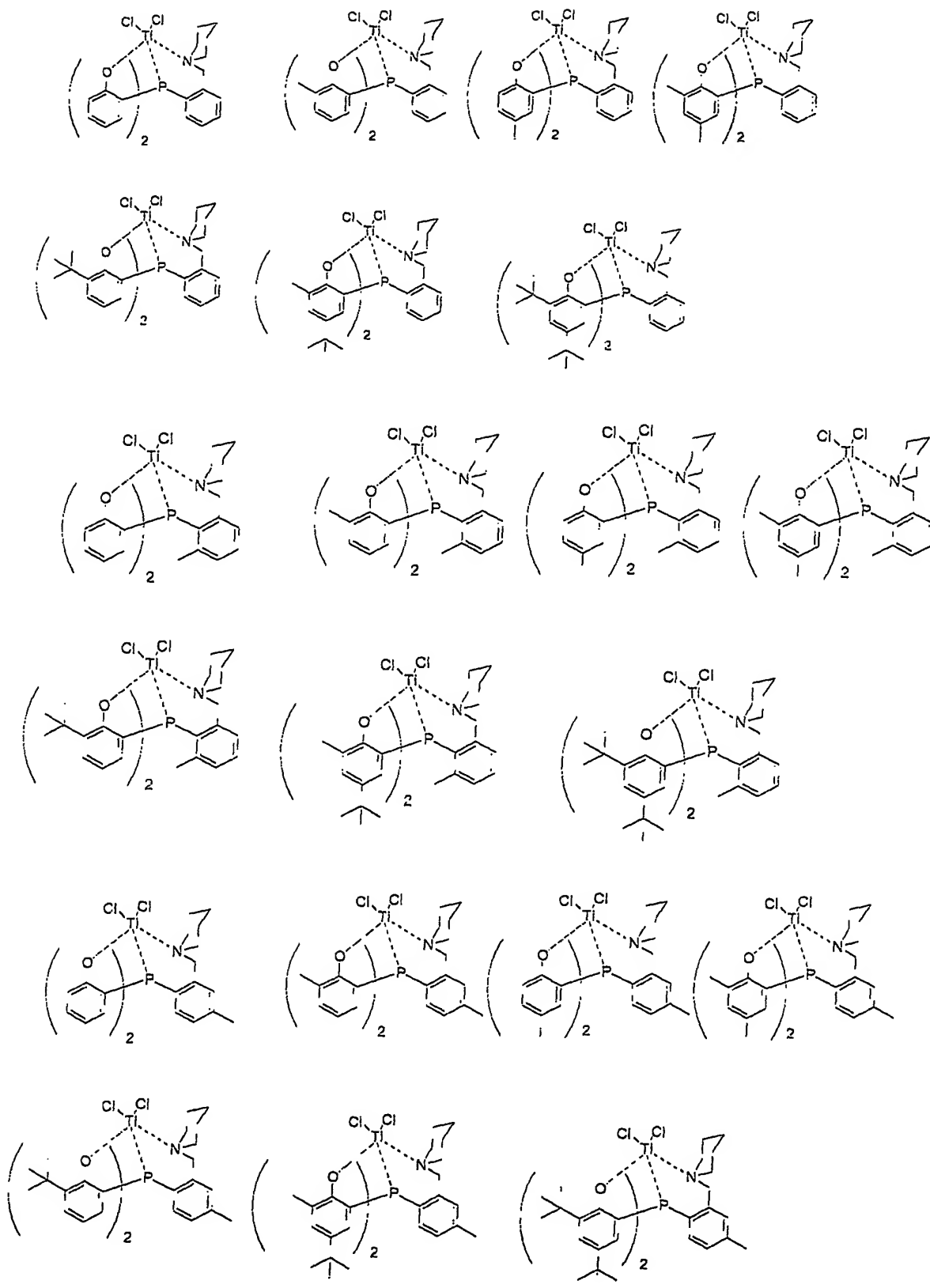




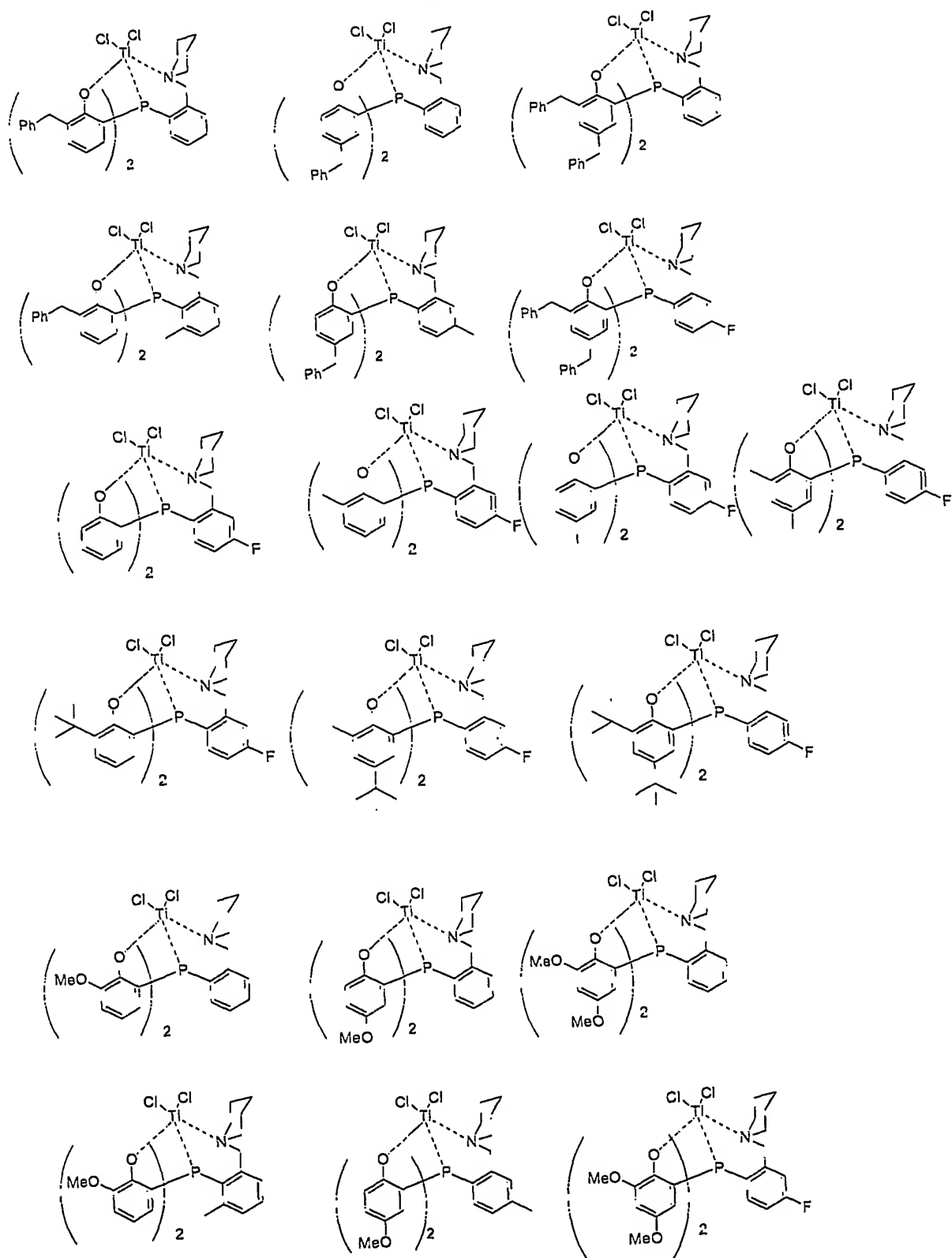
189

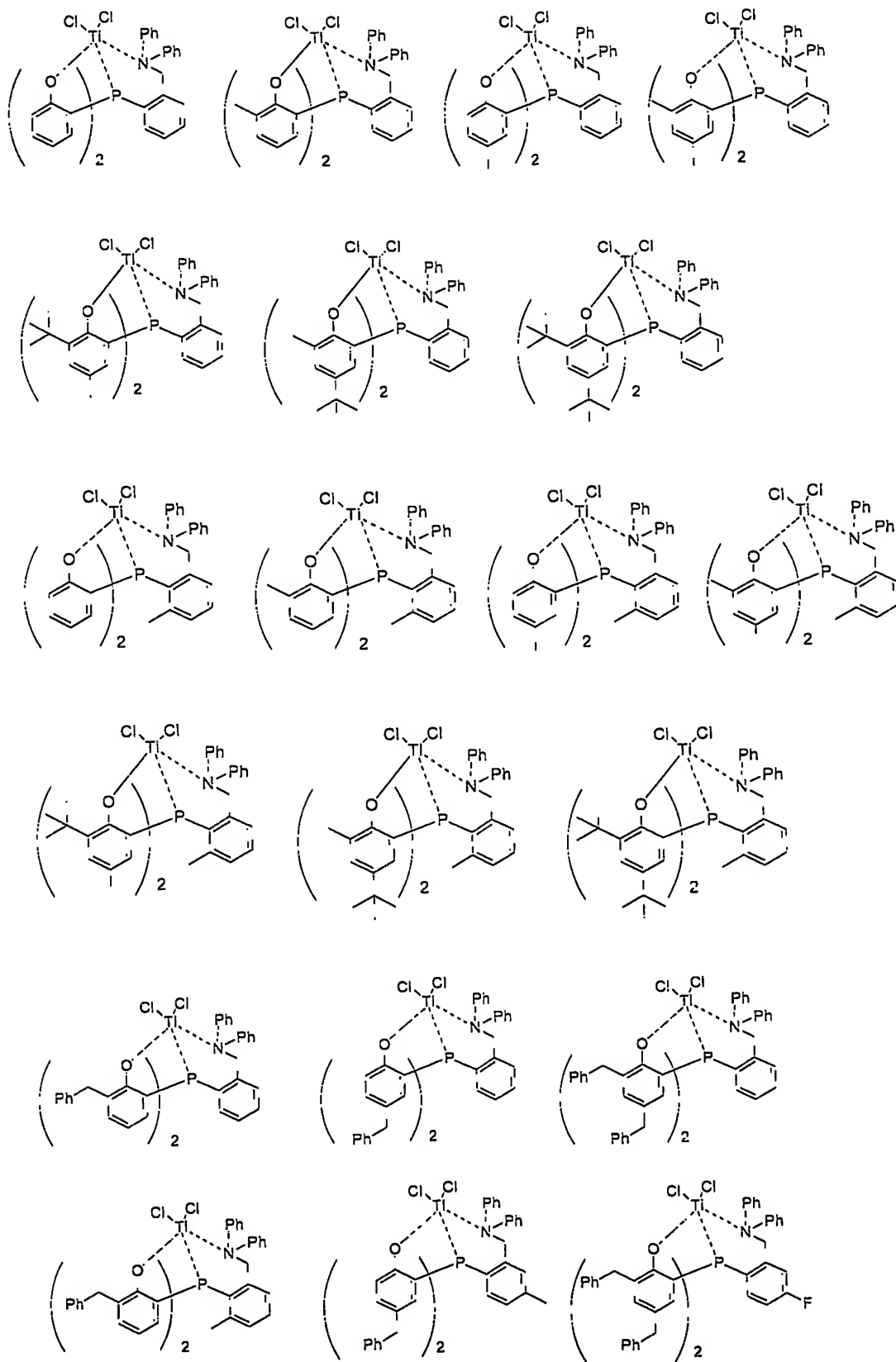


190

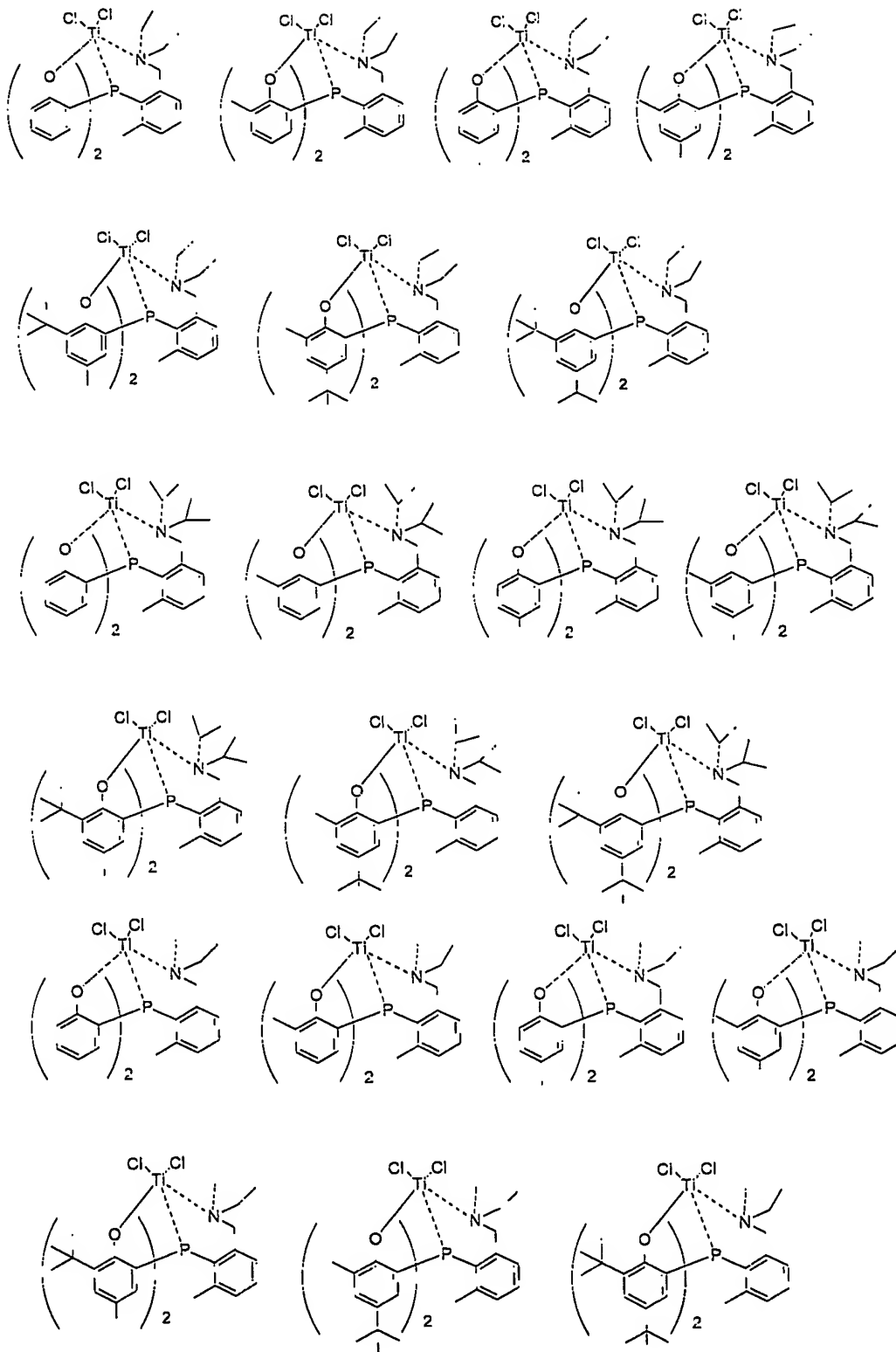


191

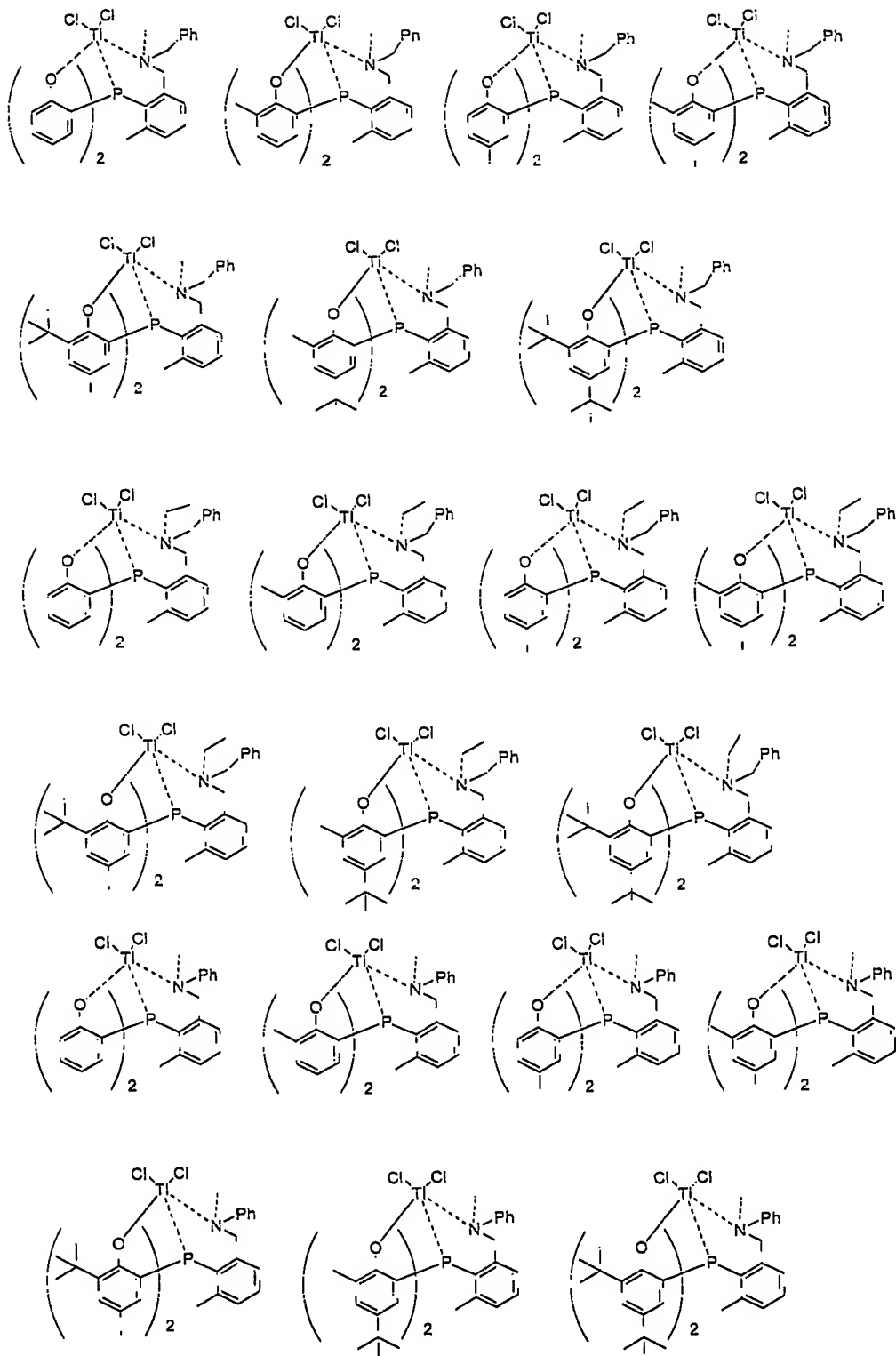


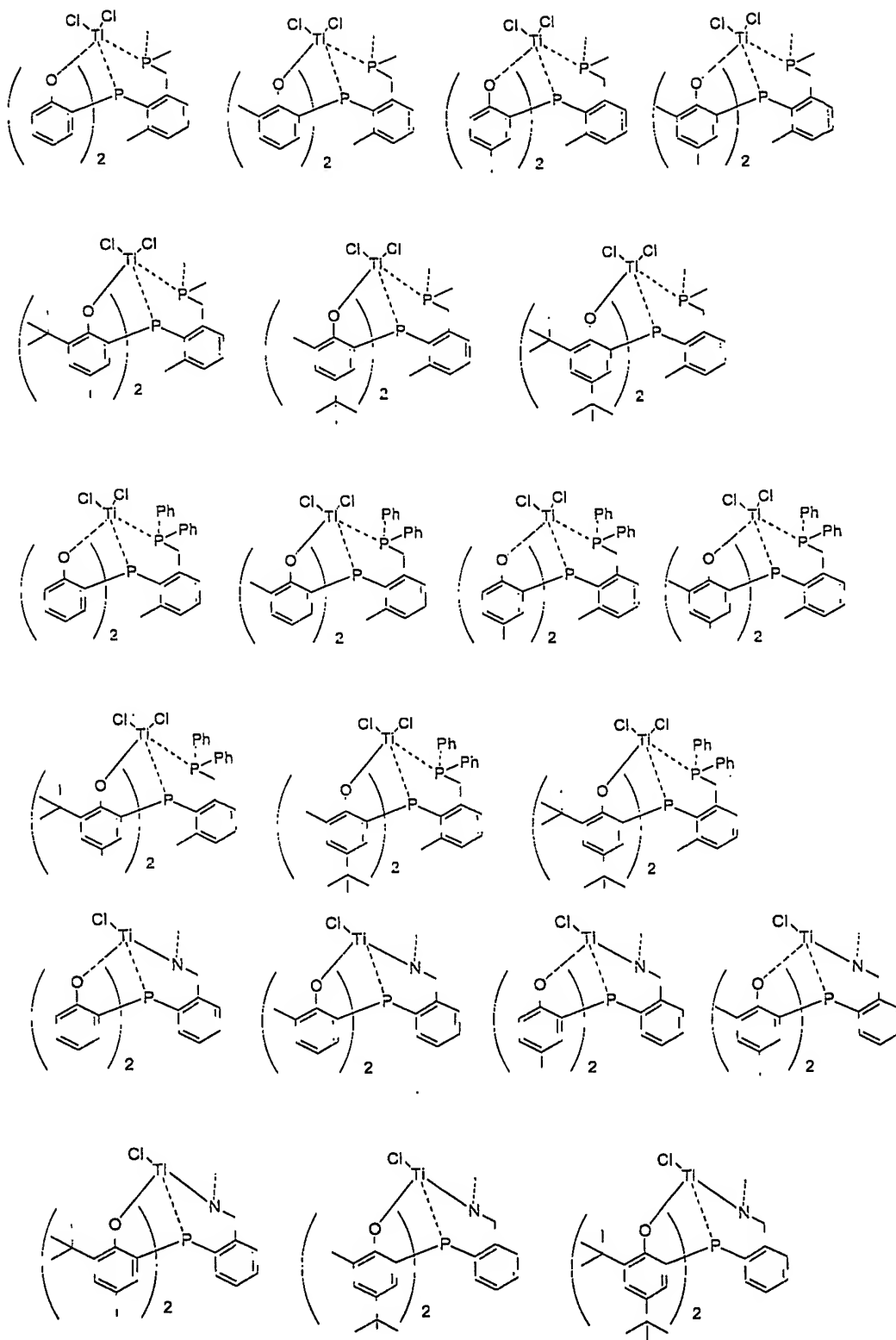


193

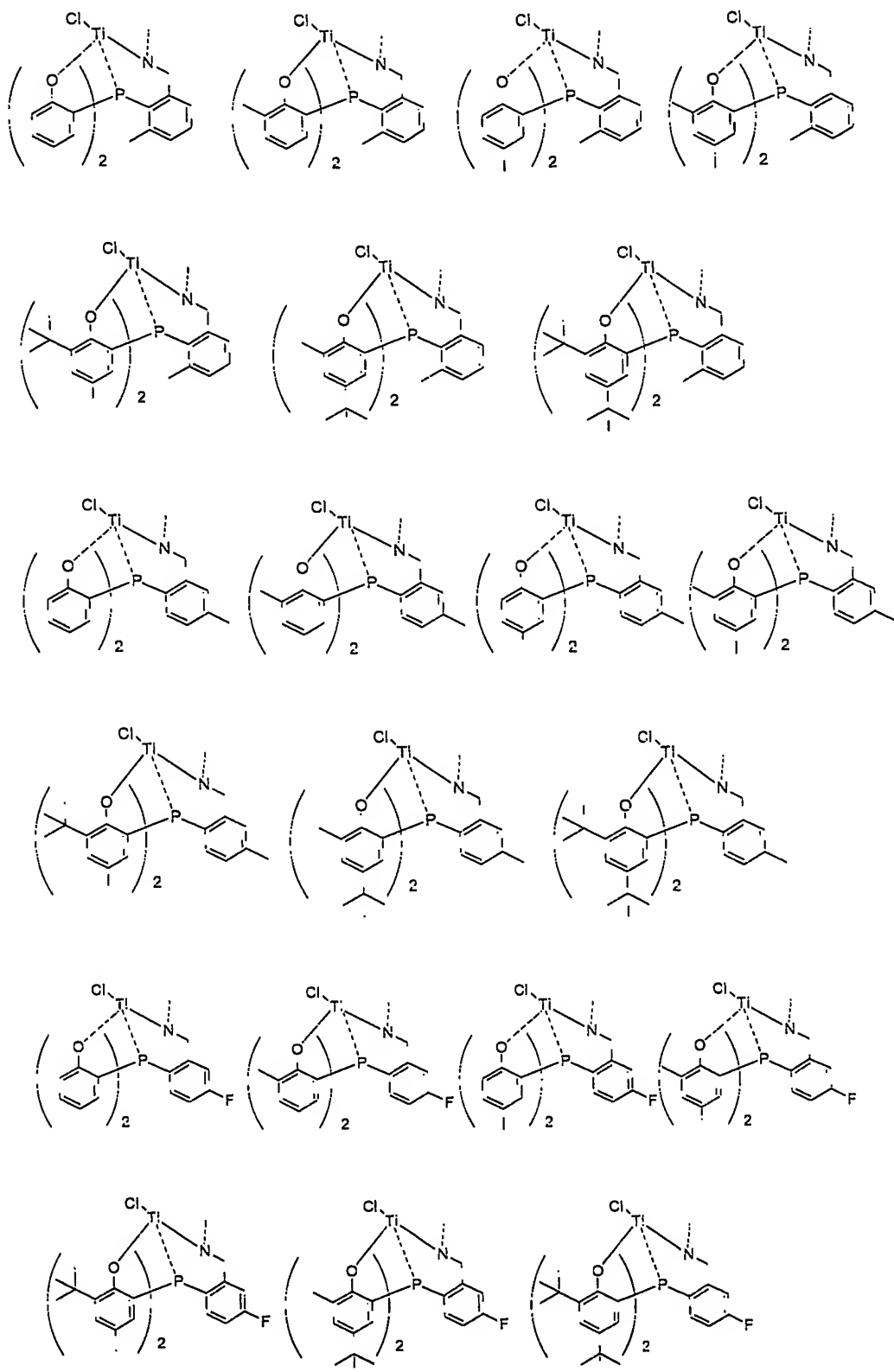


194

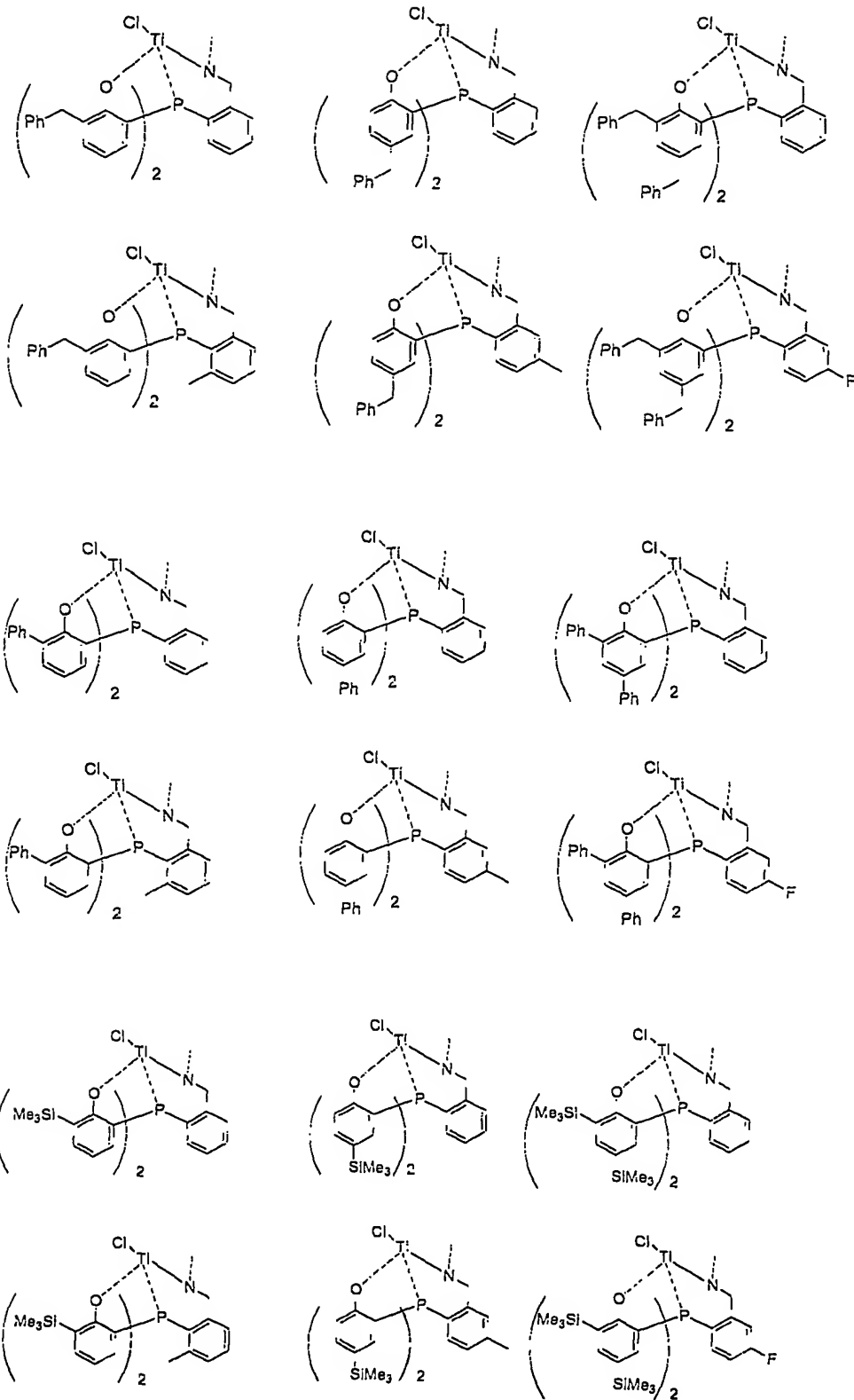




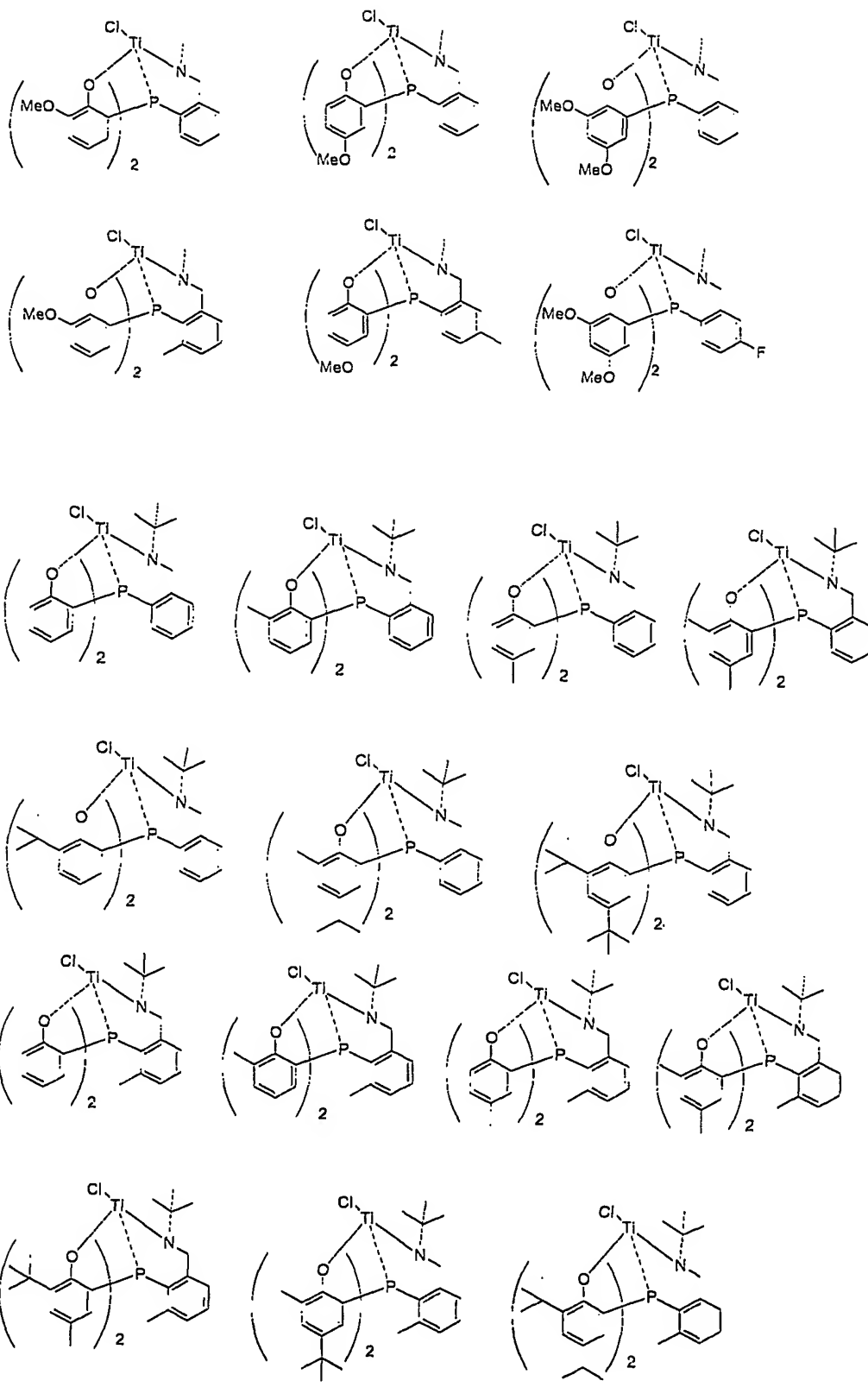
196

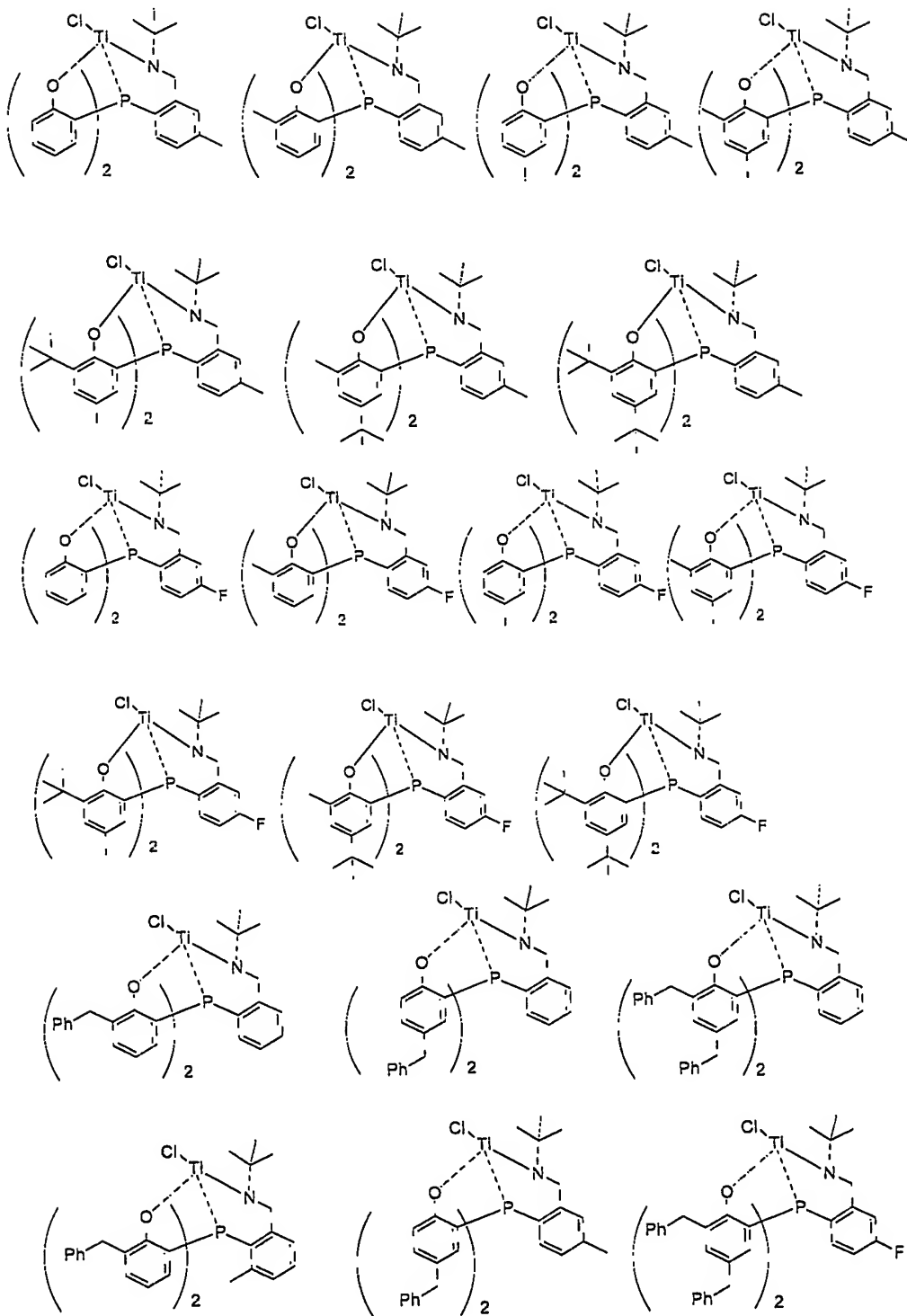


197

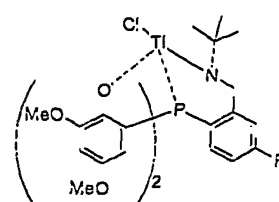
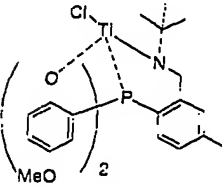
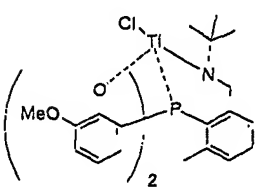
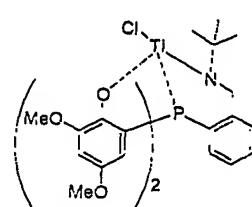
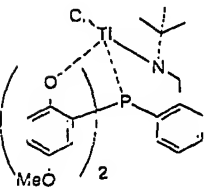
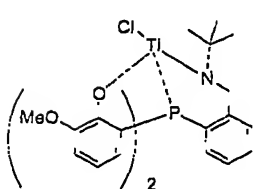
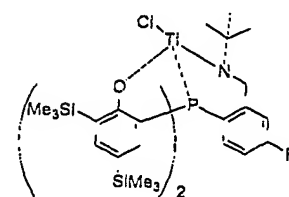
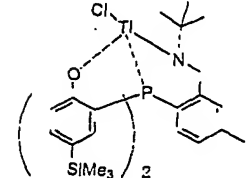
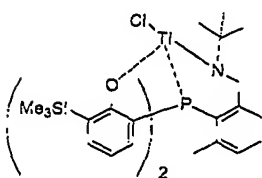
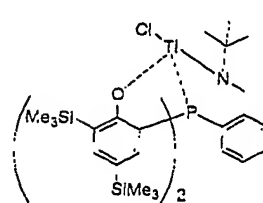
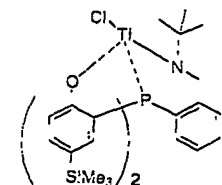
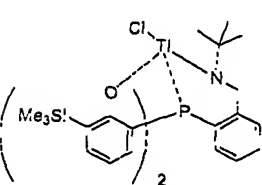
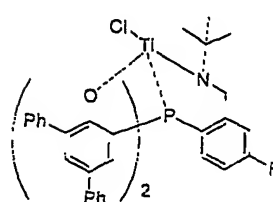
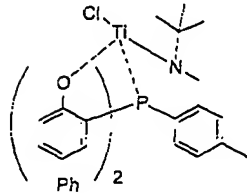
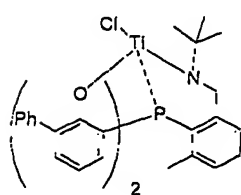
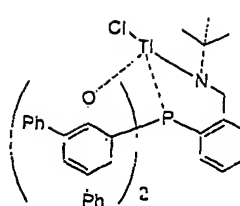
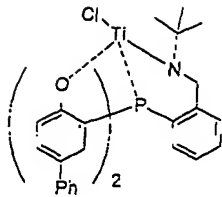
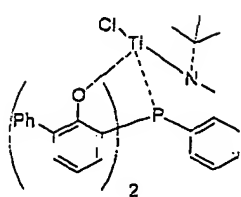


198

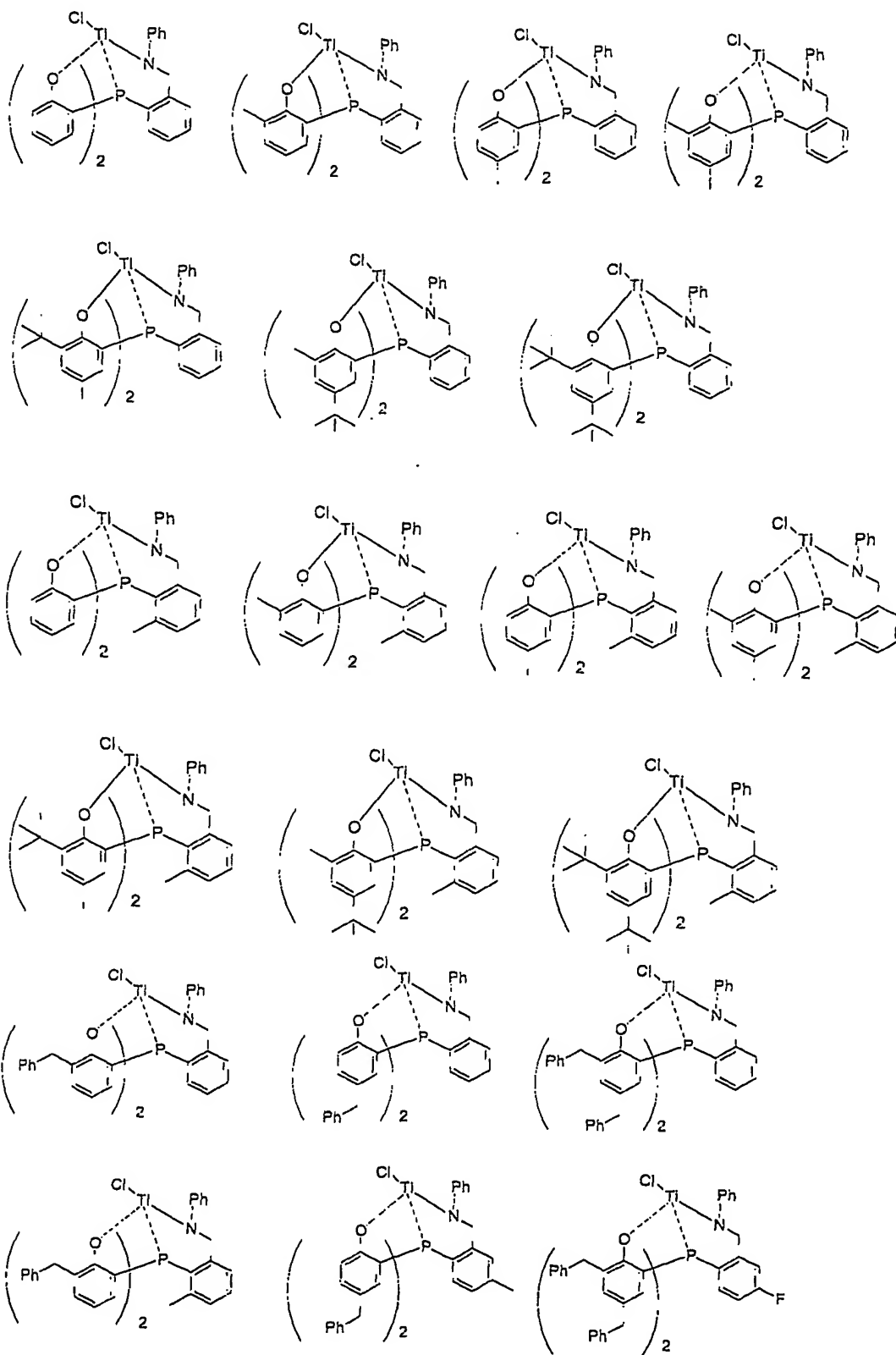




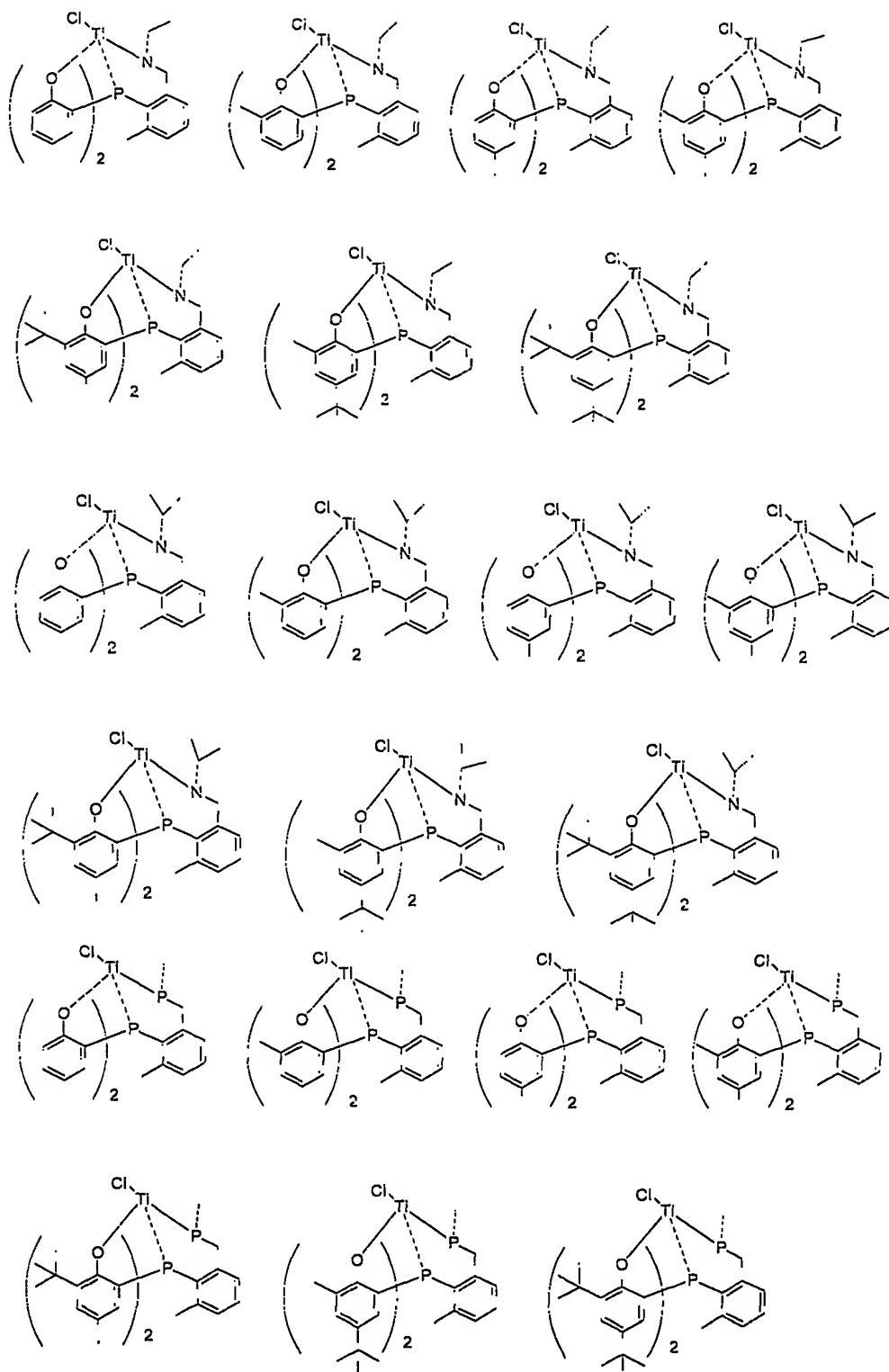
200



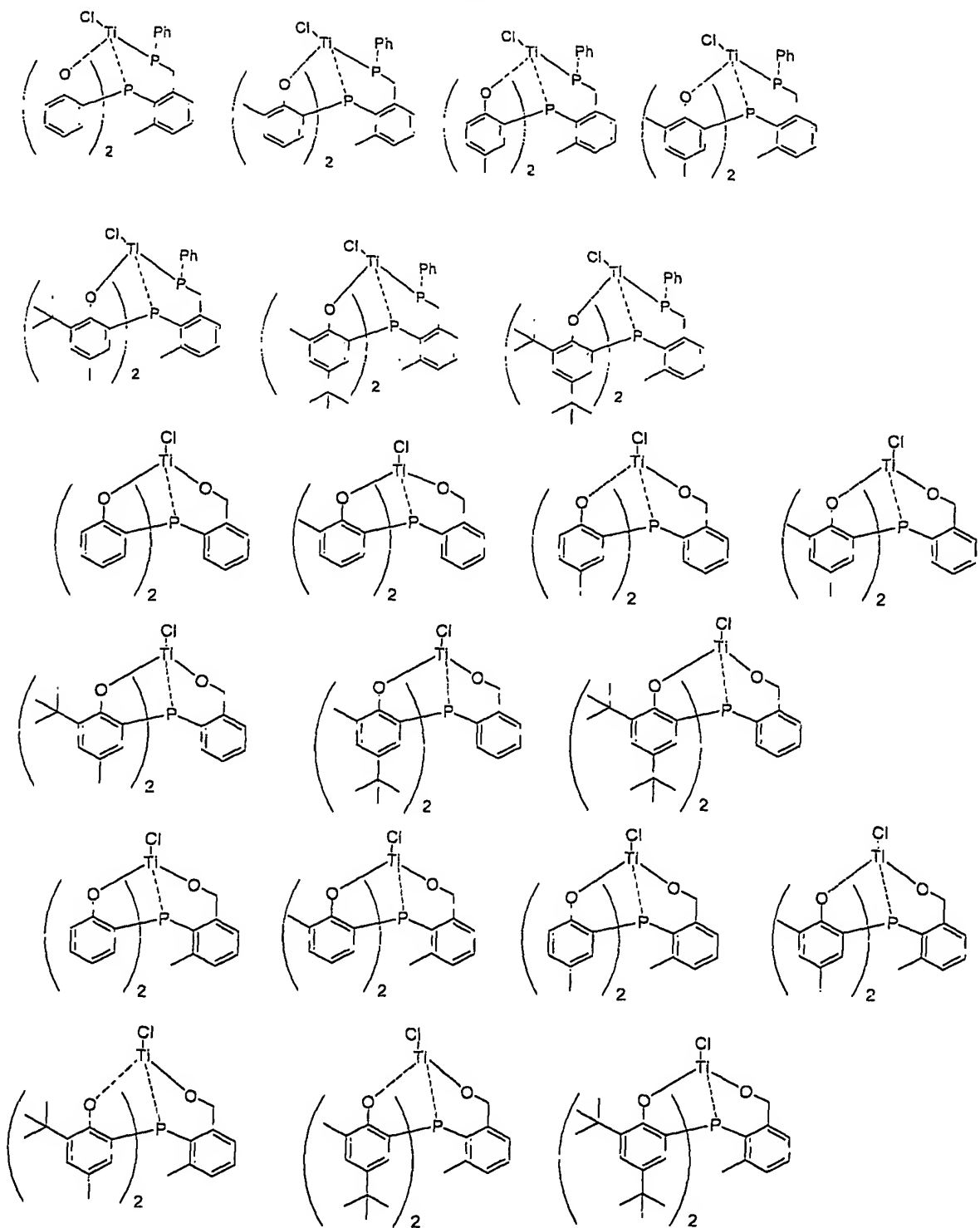
201

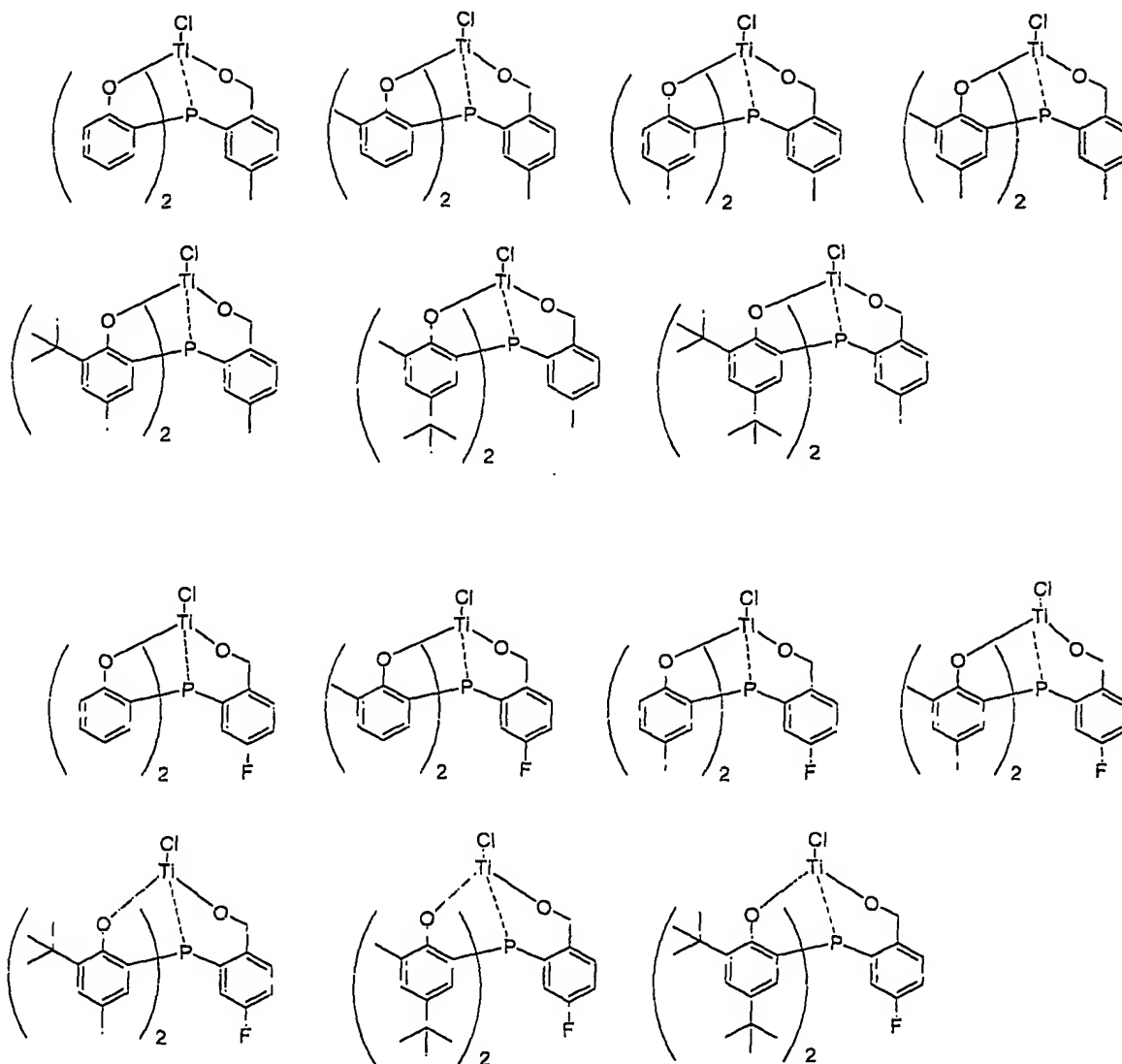


202

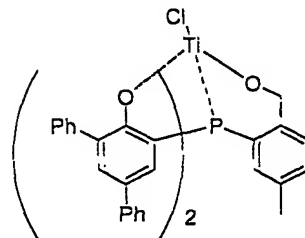
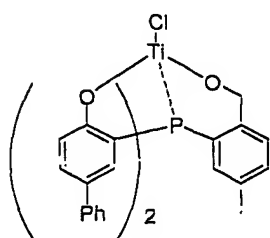
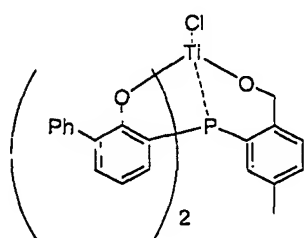
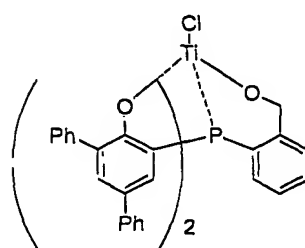
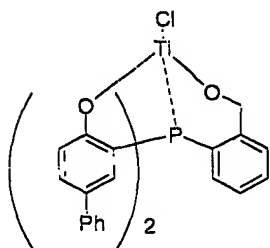
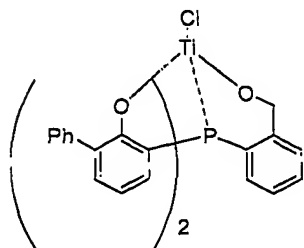
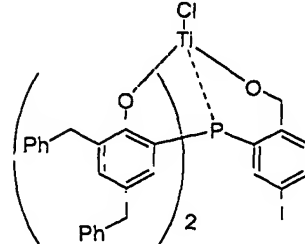
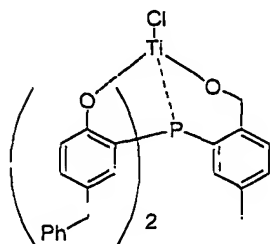
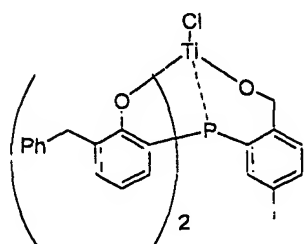
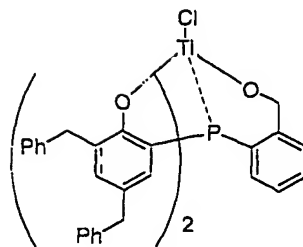
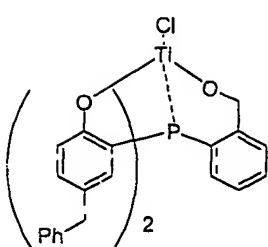
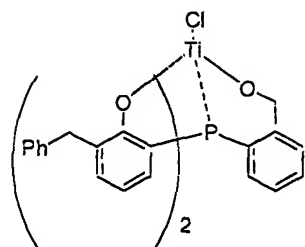


203

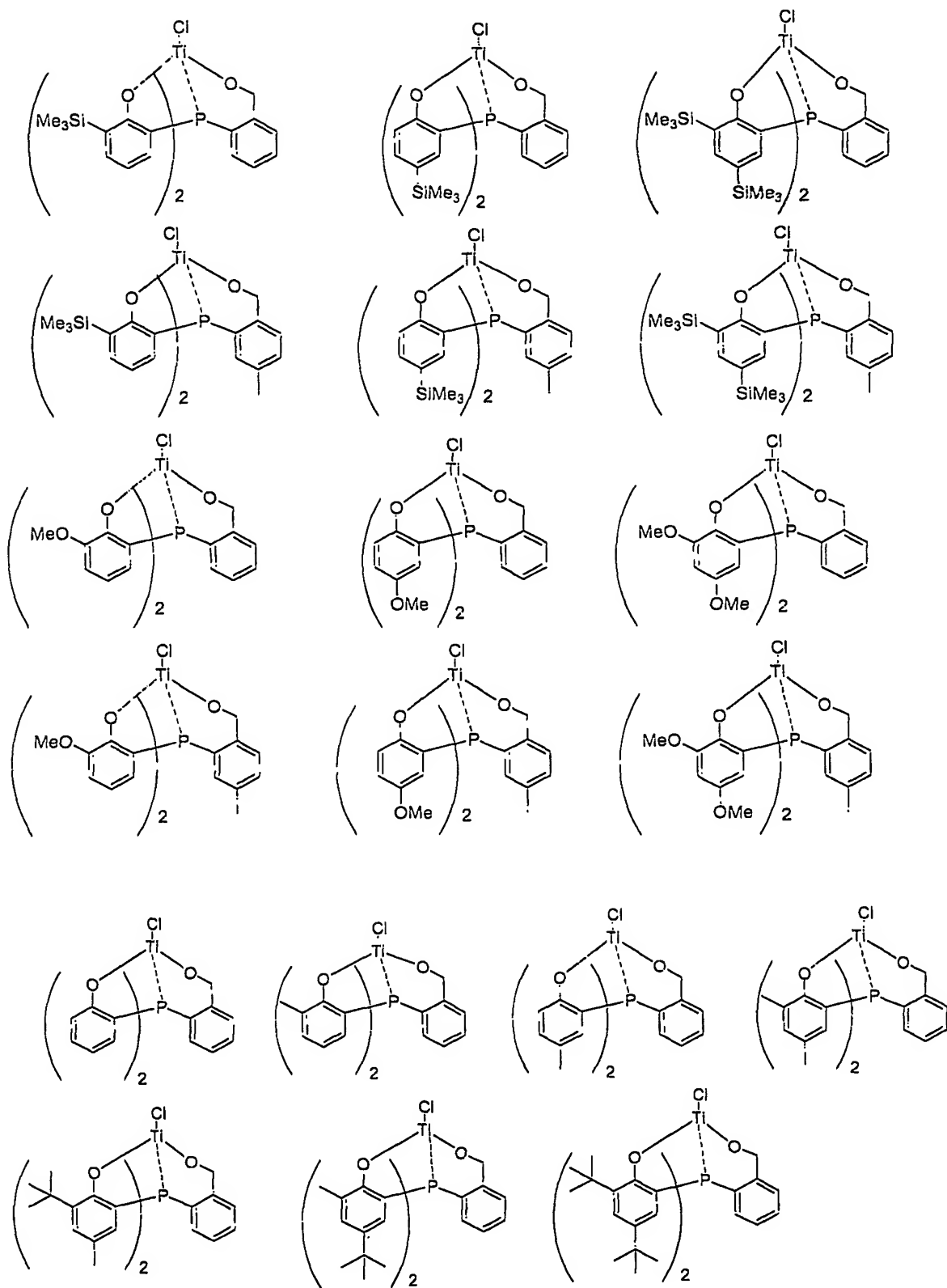




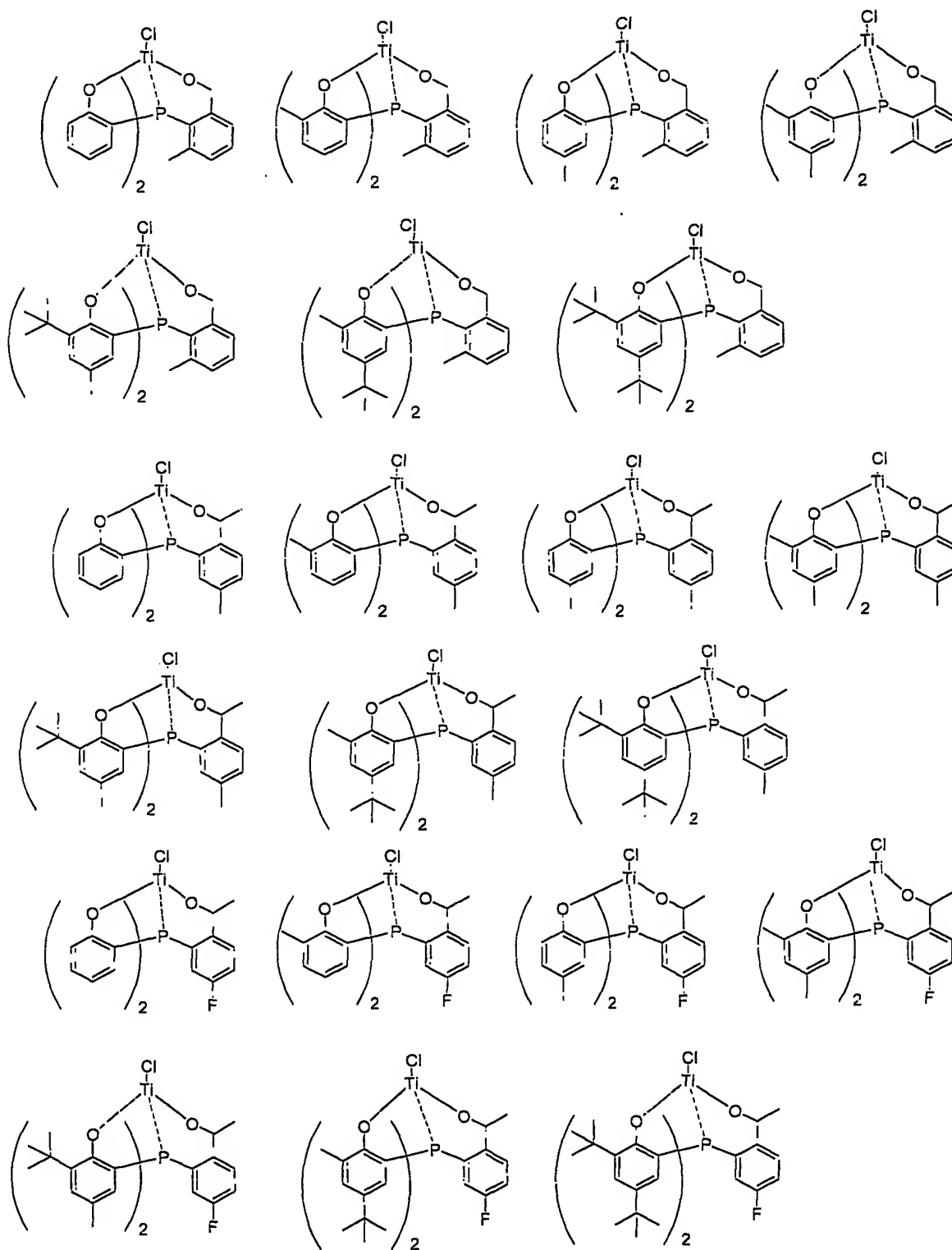
205



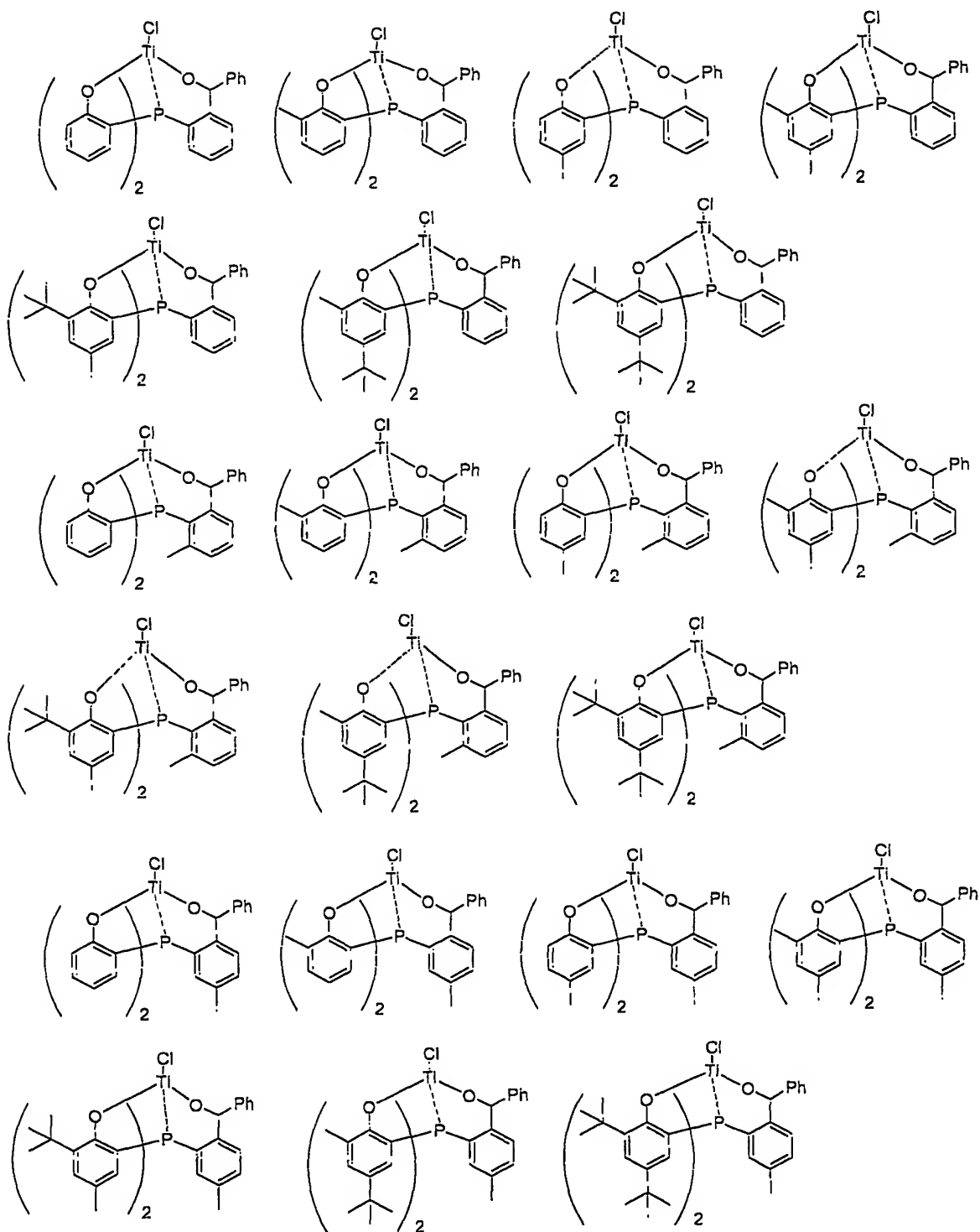
206



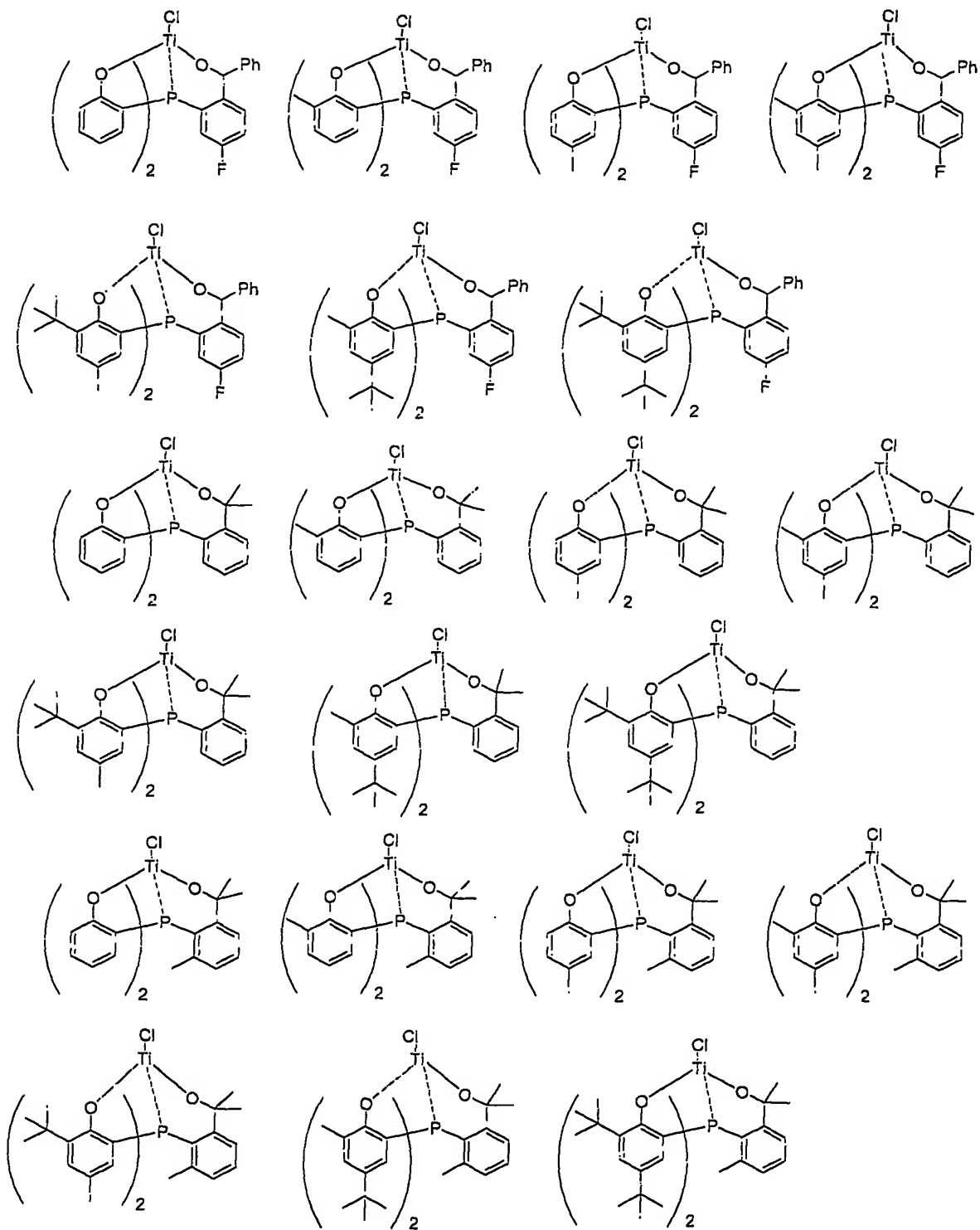
207

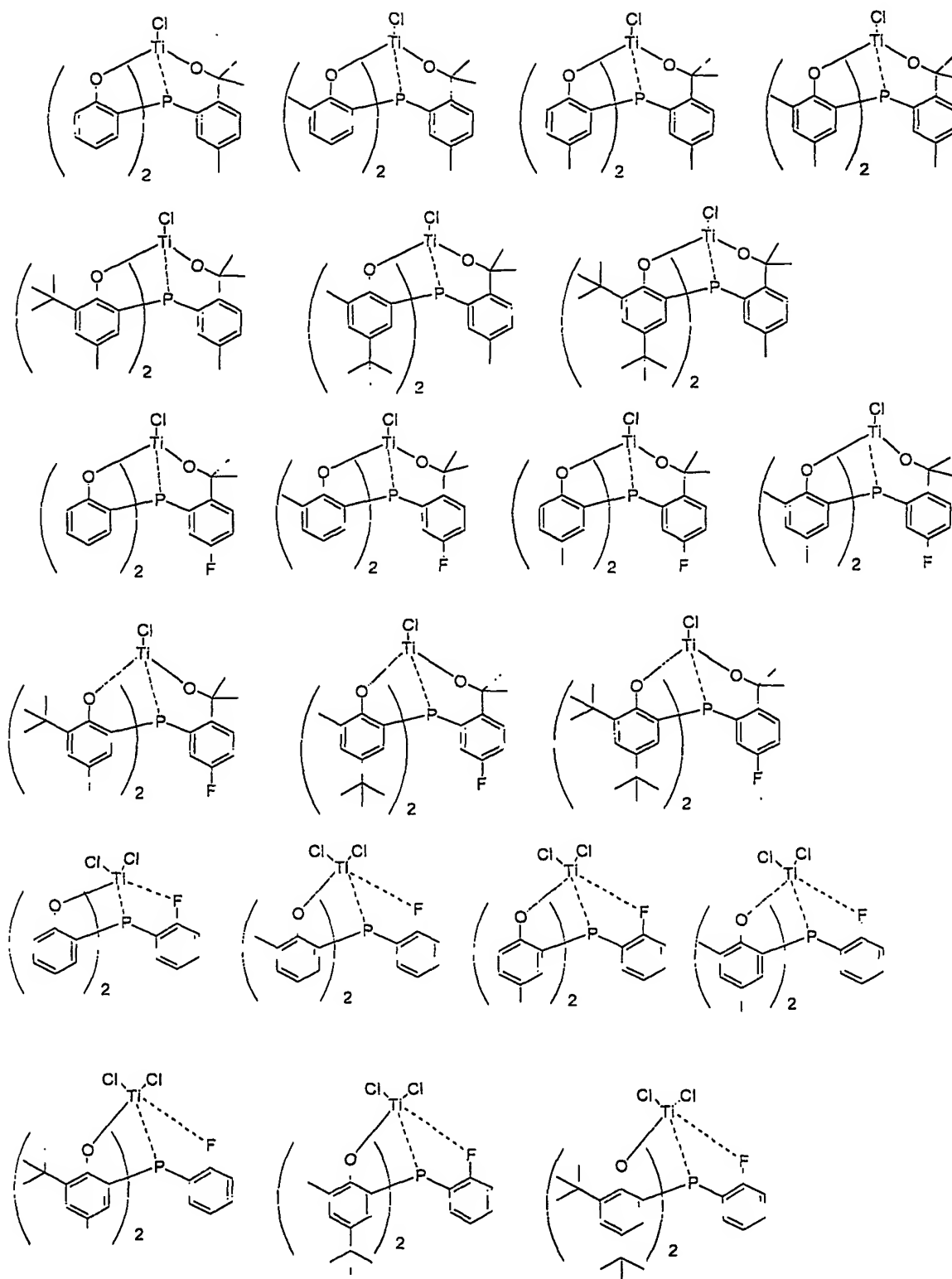


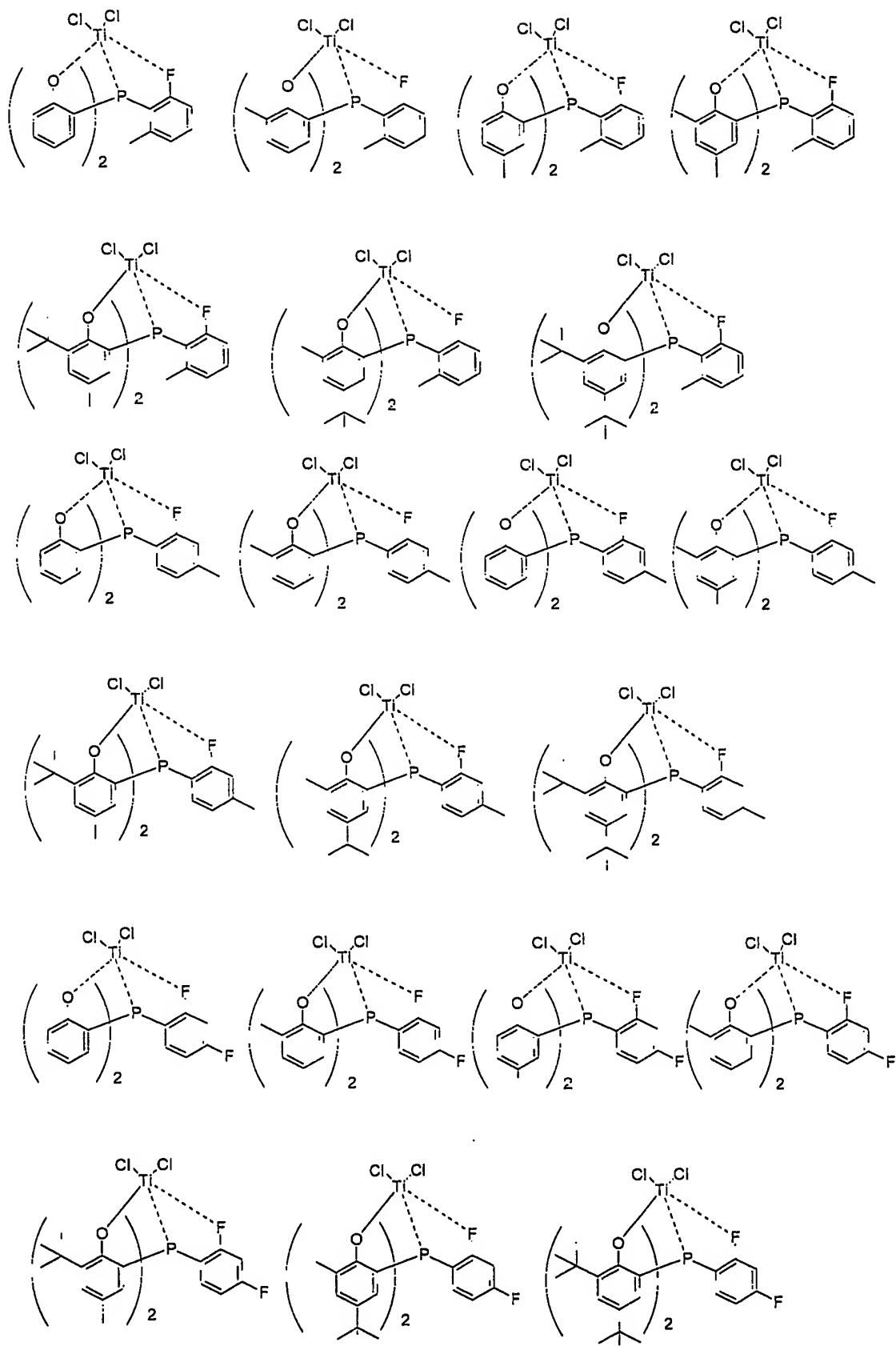
208



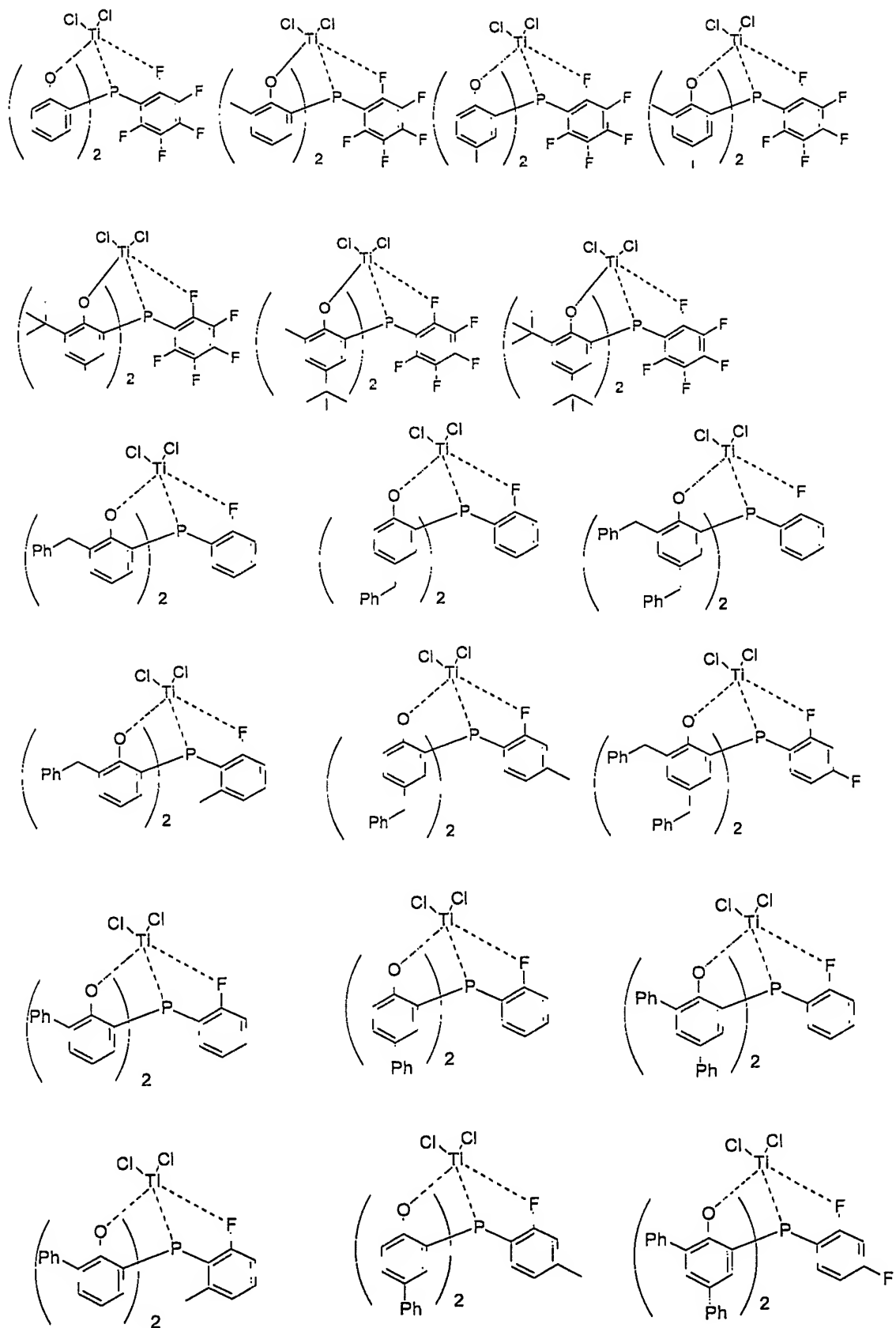
209



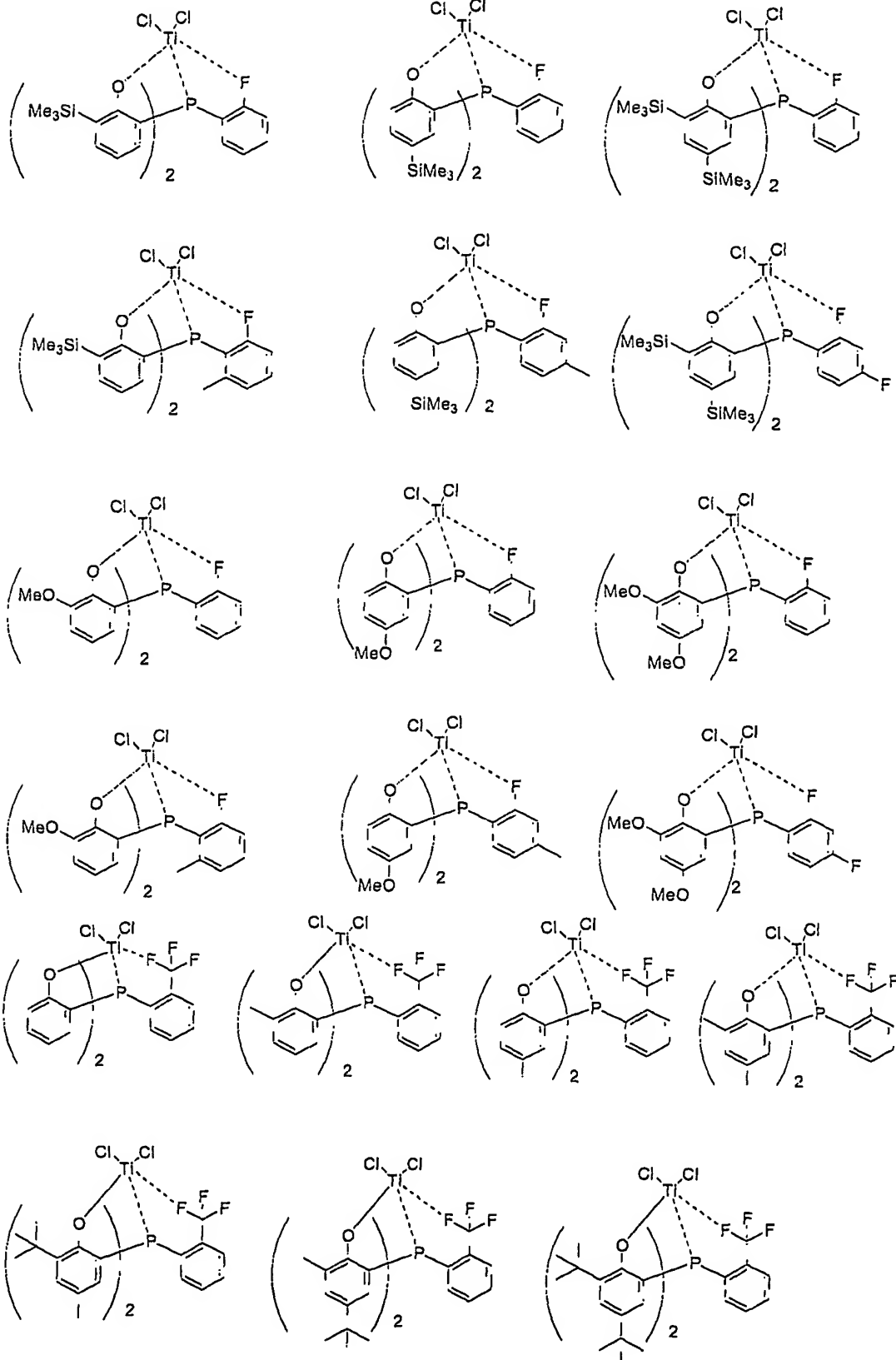




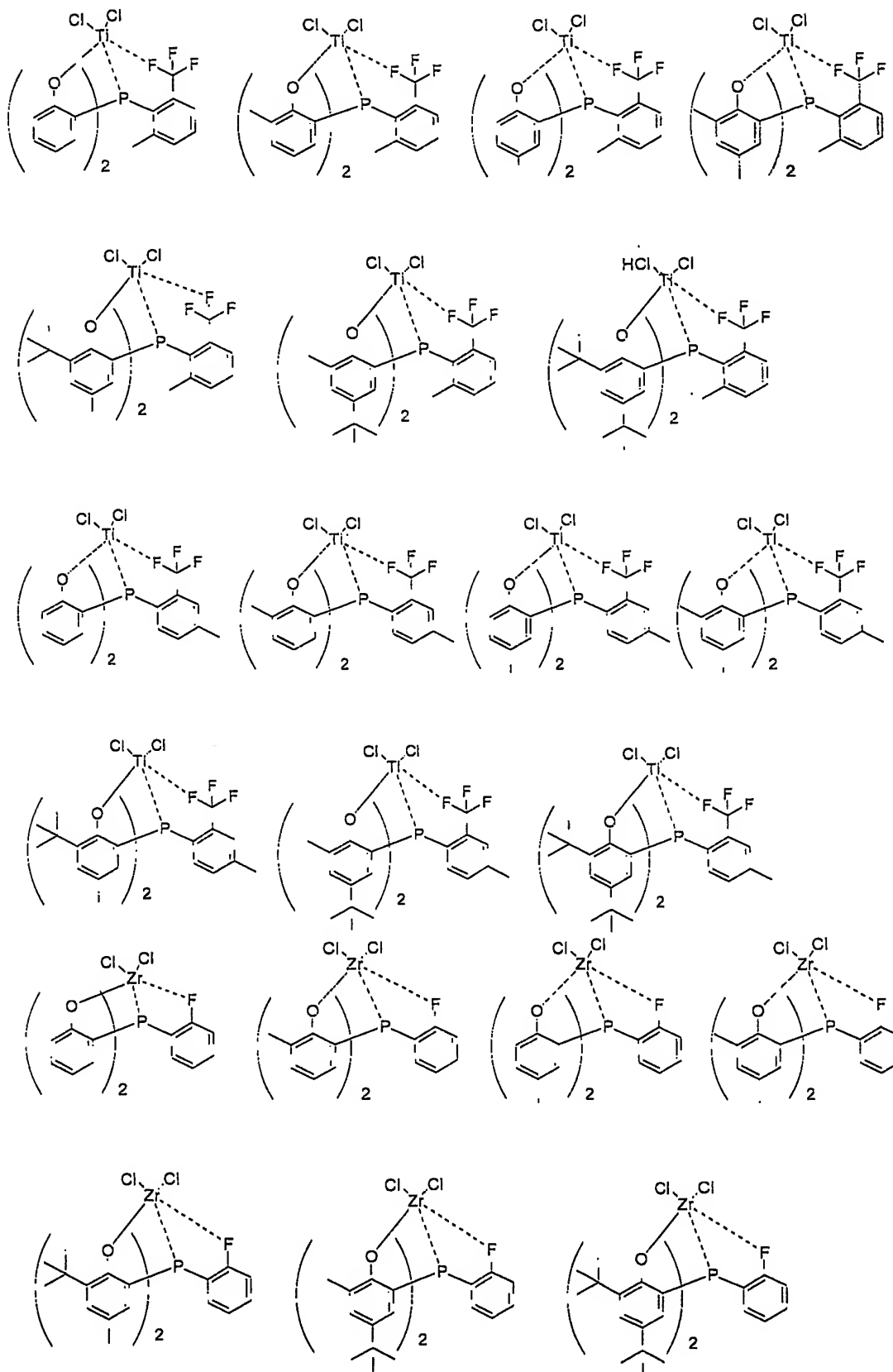
212



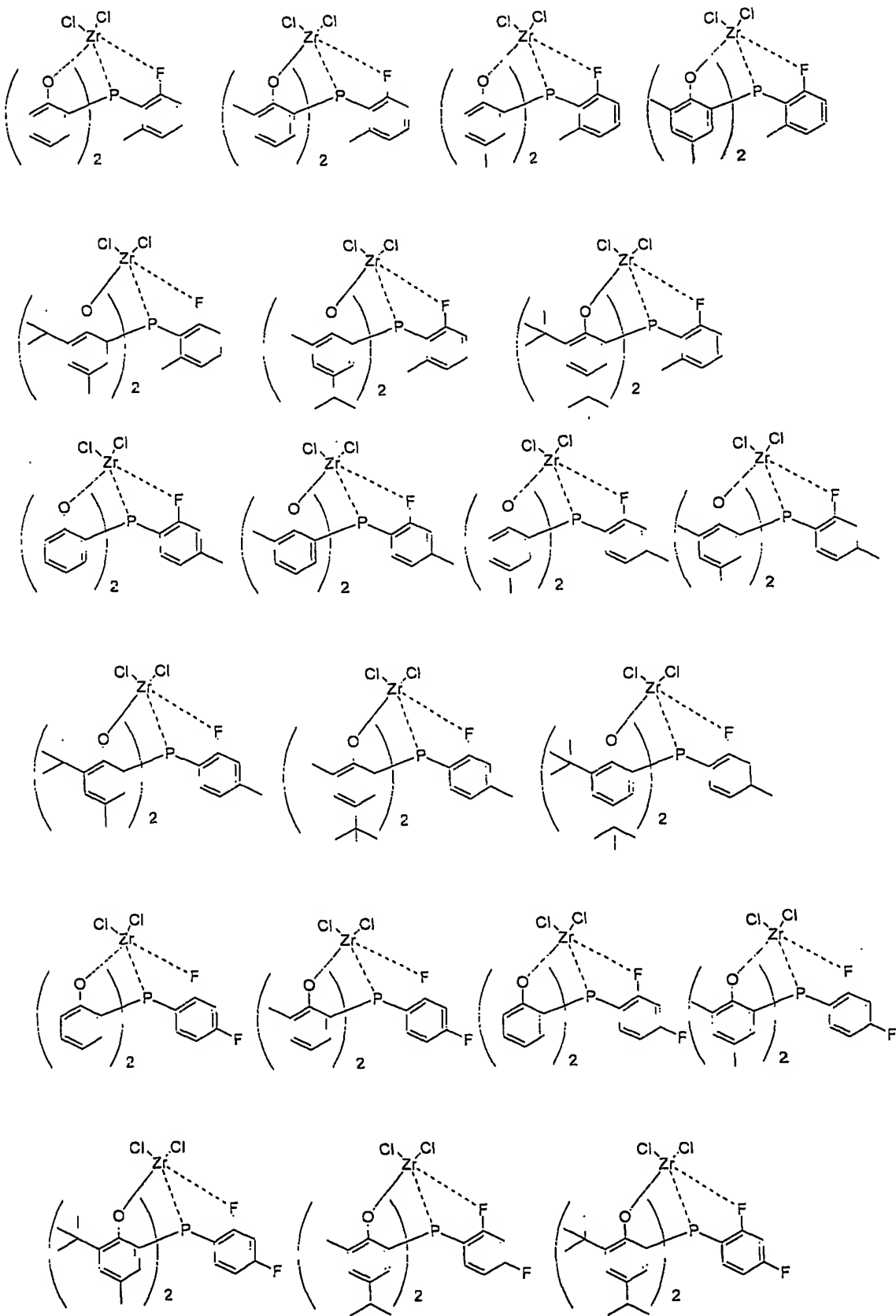
213



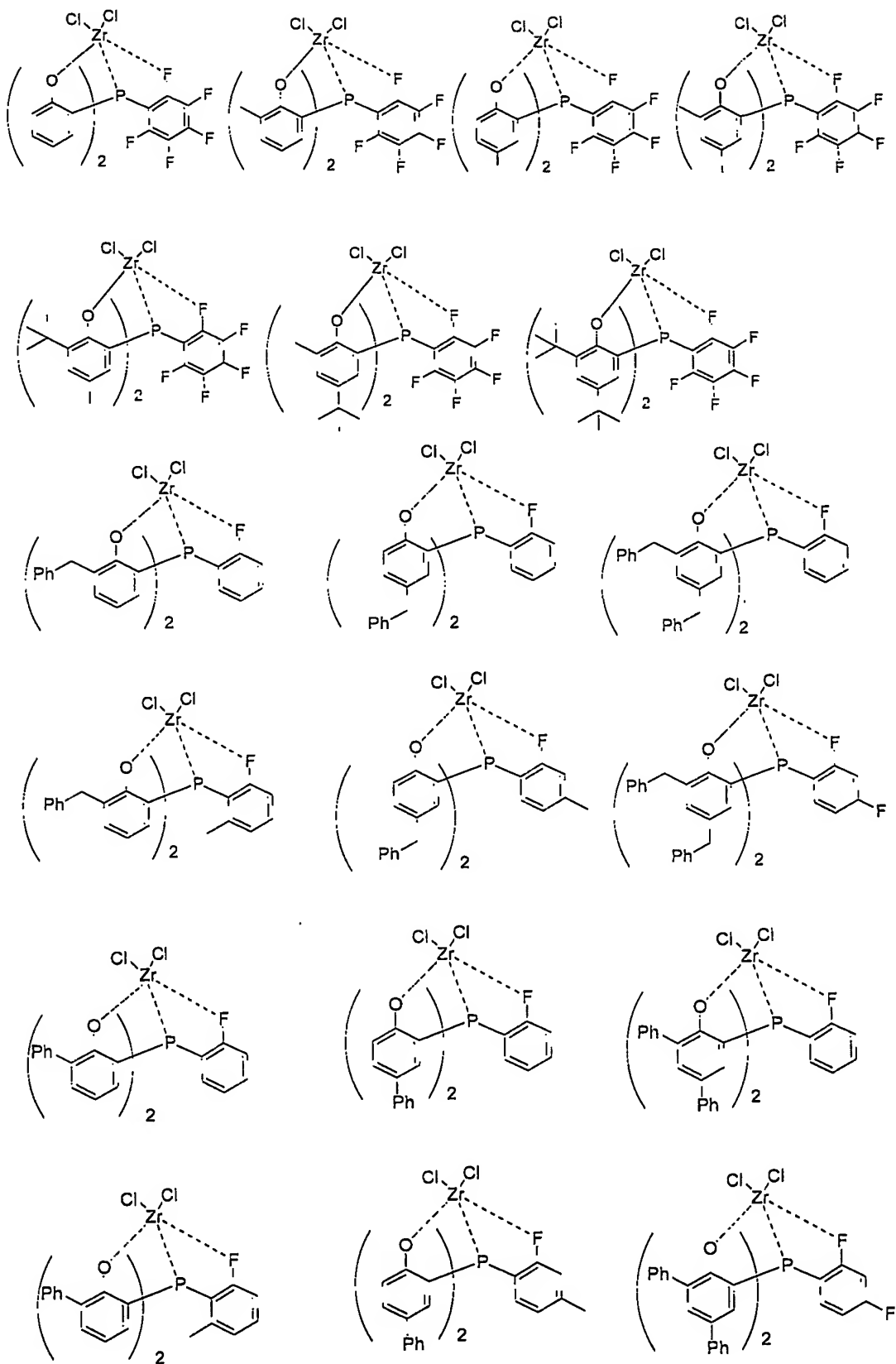
214



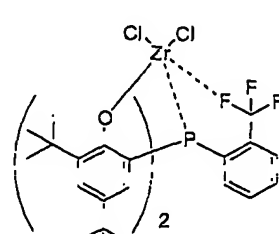
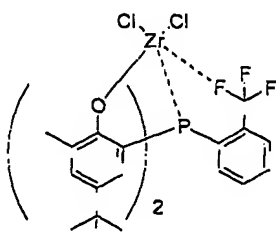
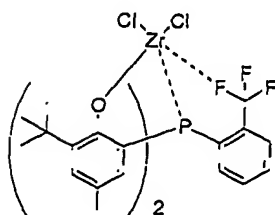
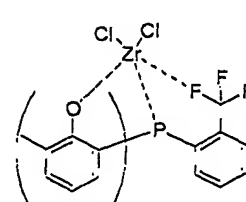
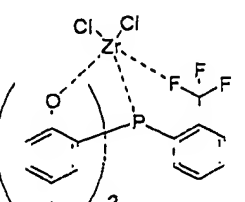
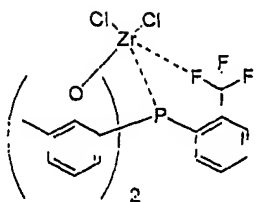
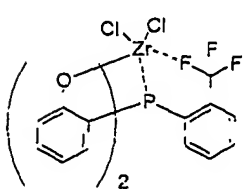
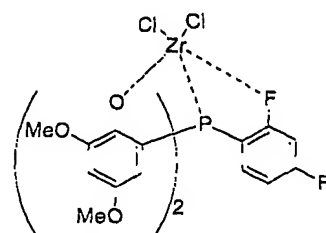
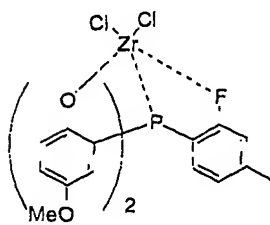
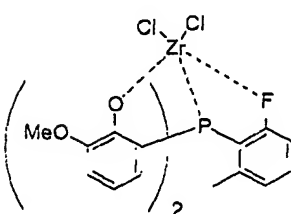
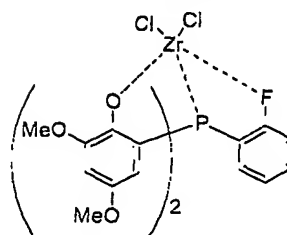
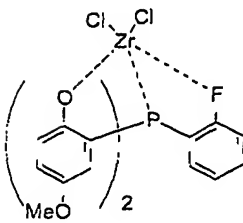
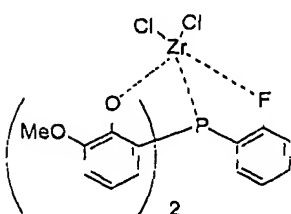
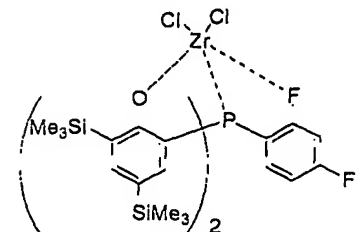
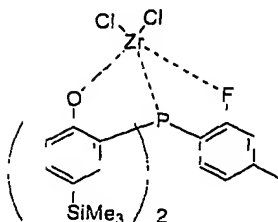
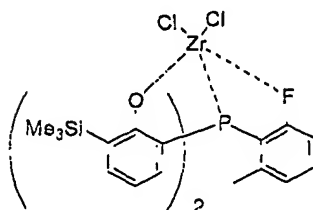
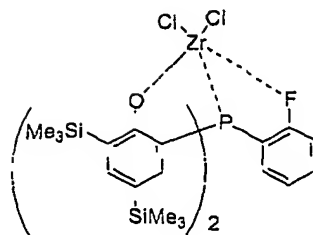
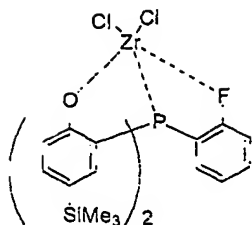
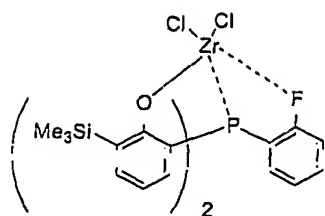
215

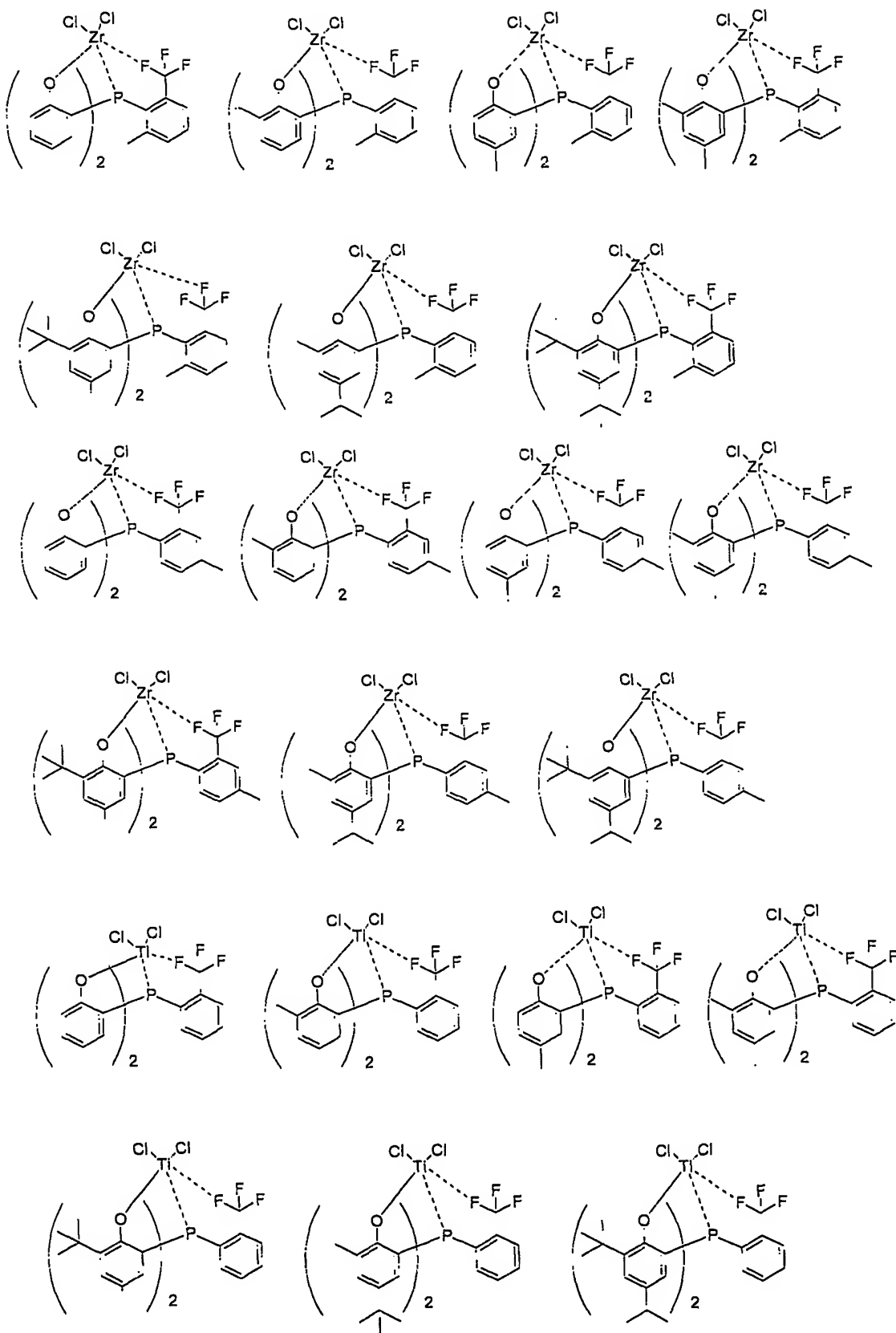


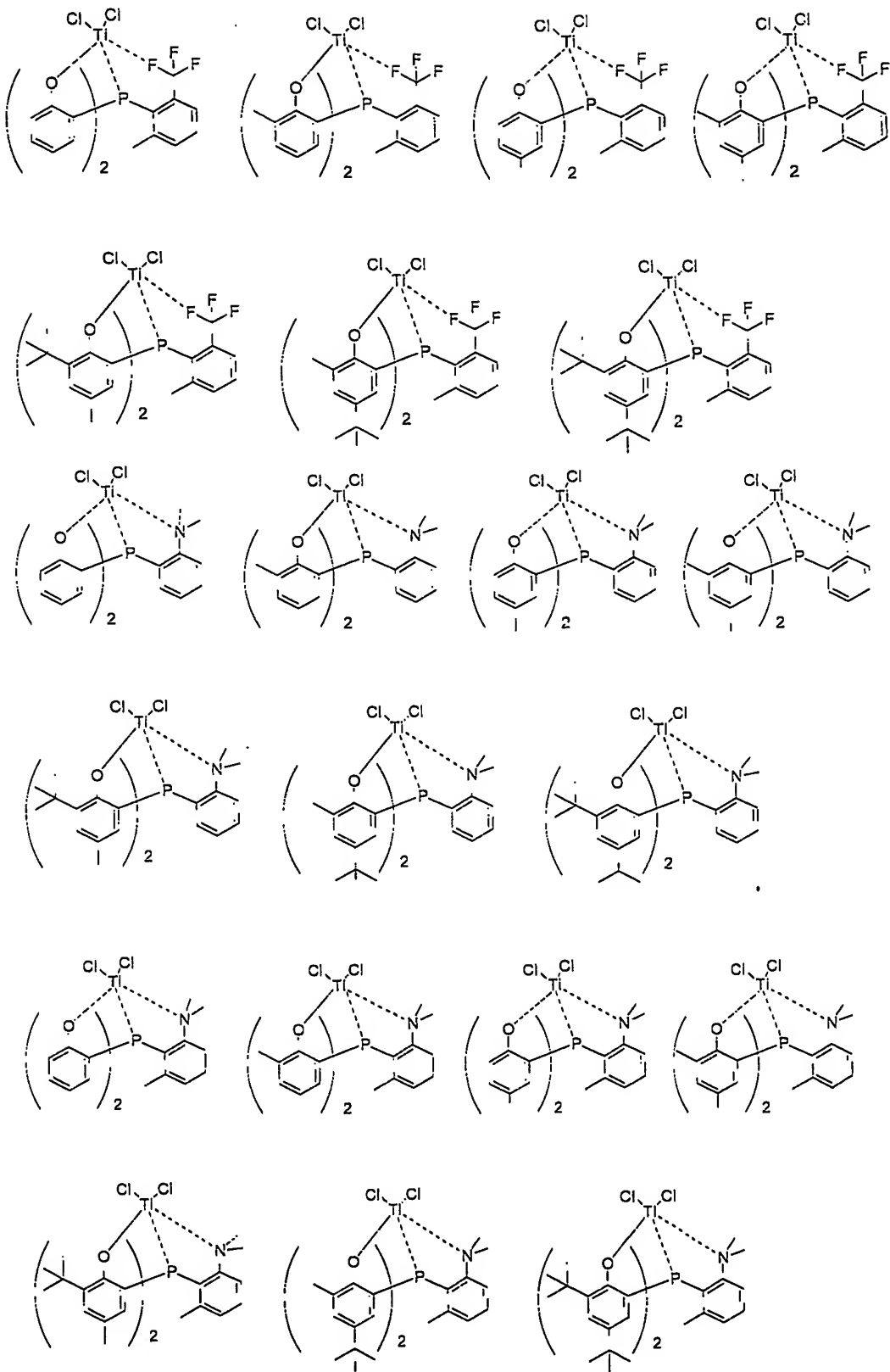
216

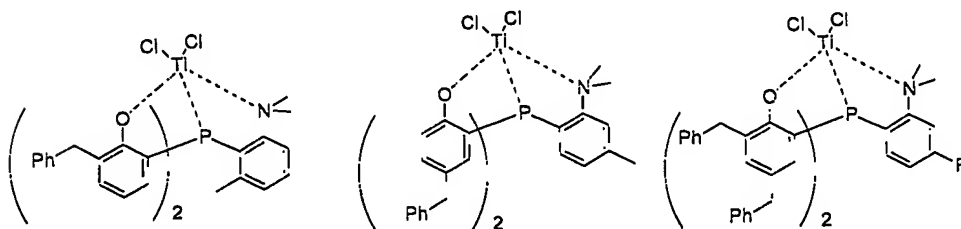
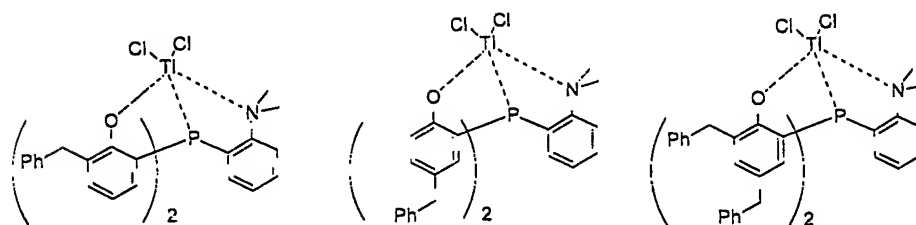
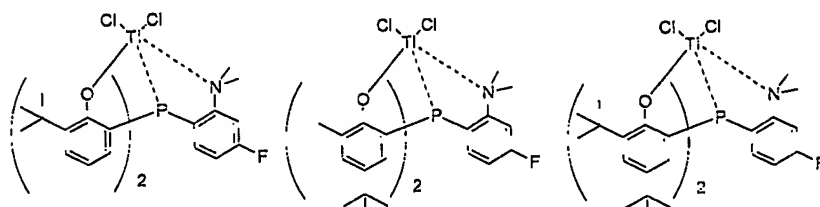
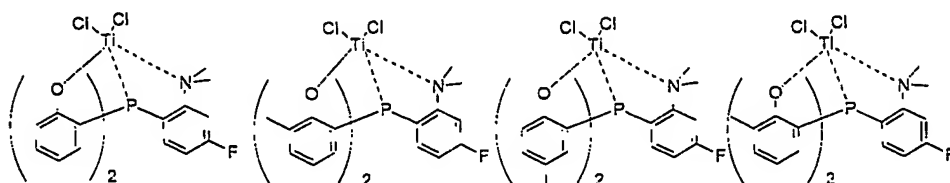
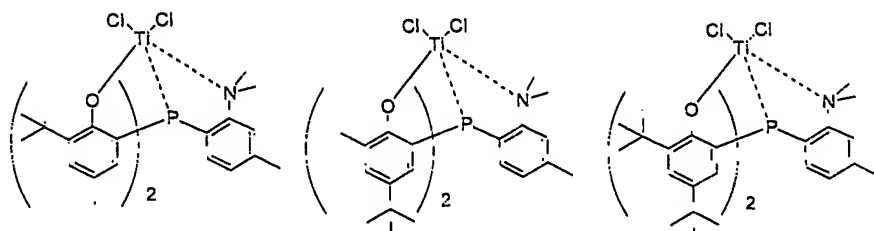
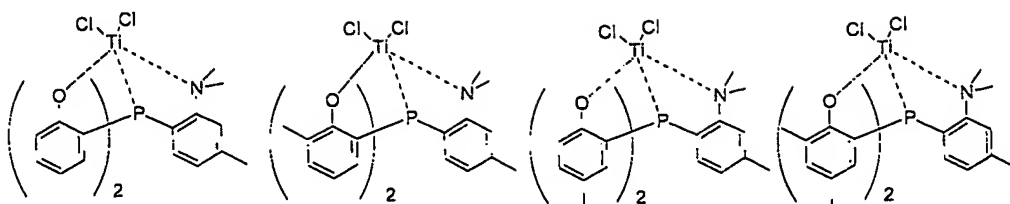


217

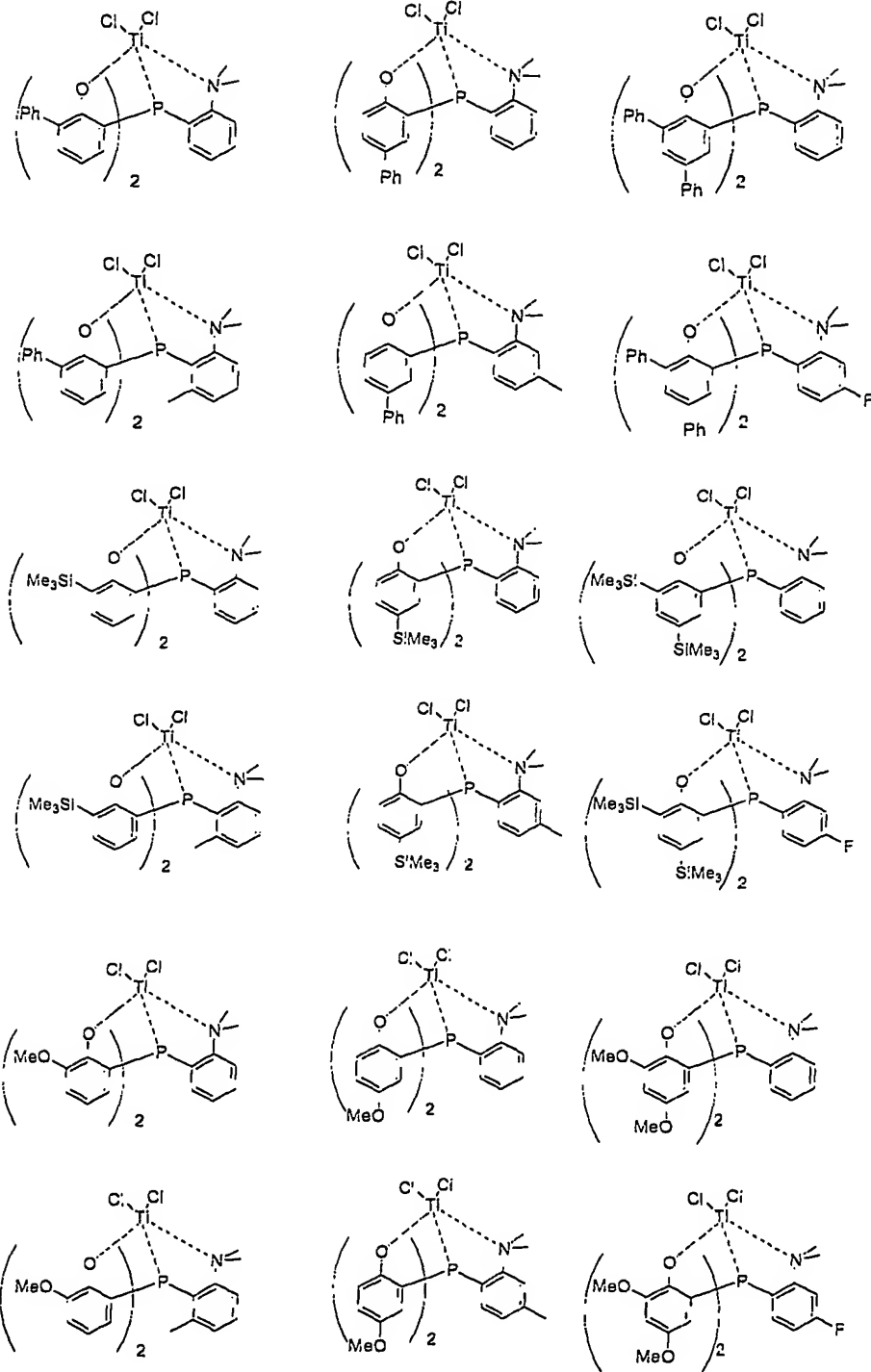


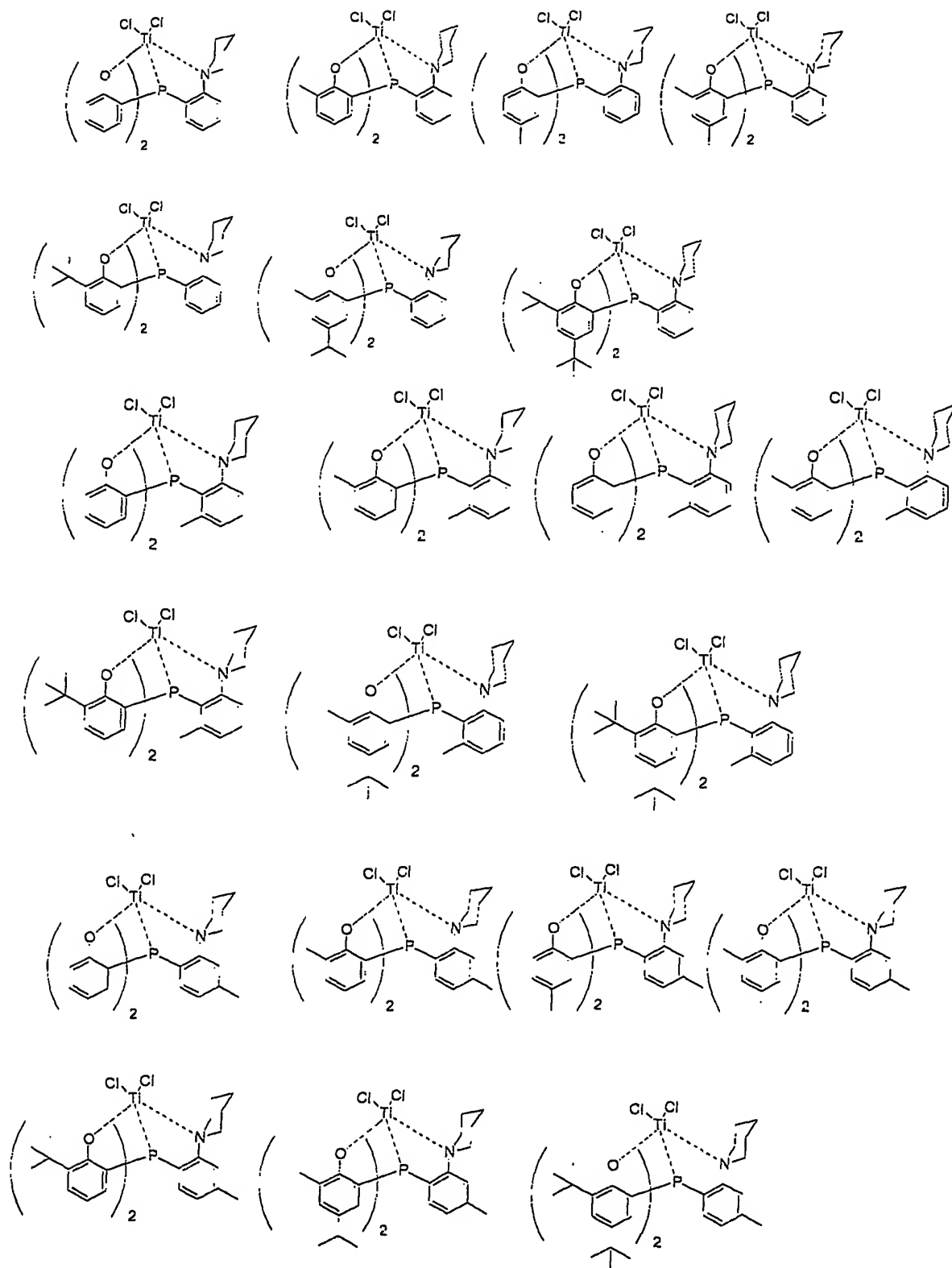




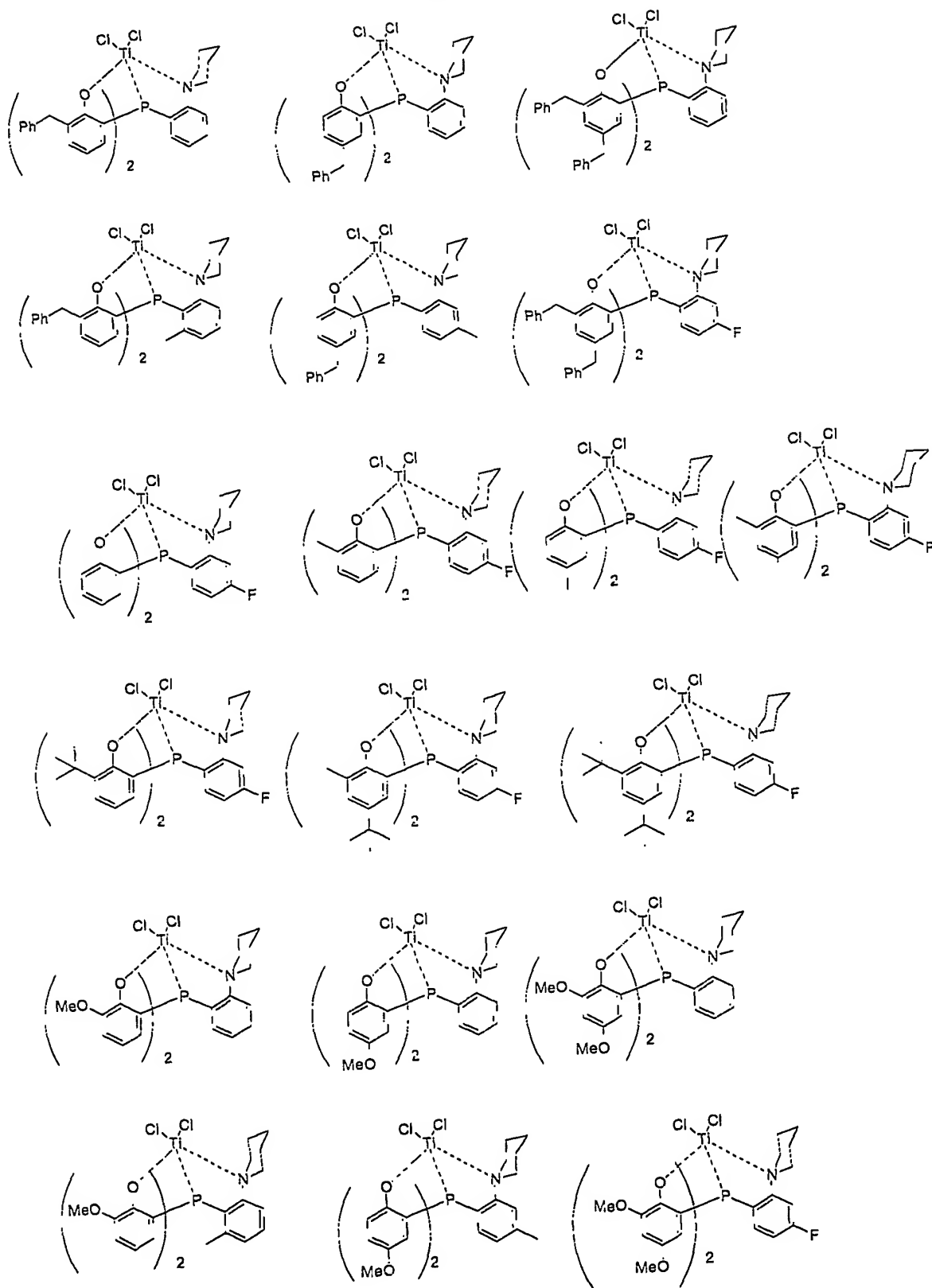


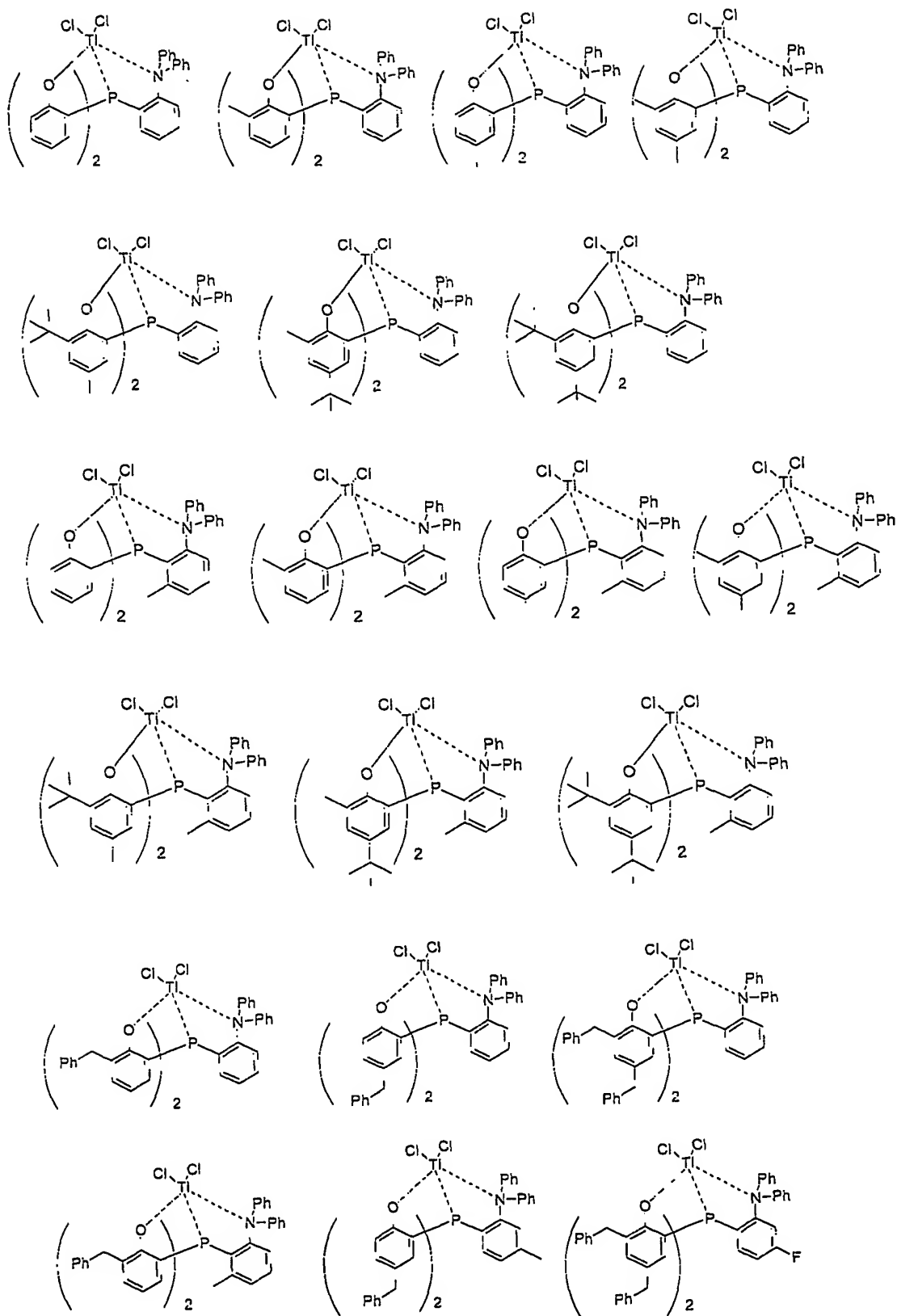
221



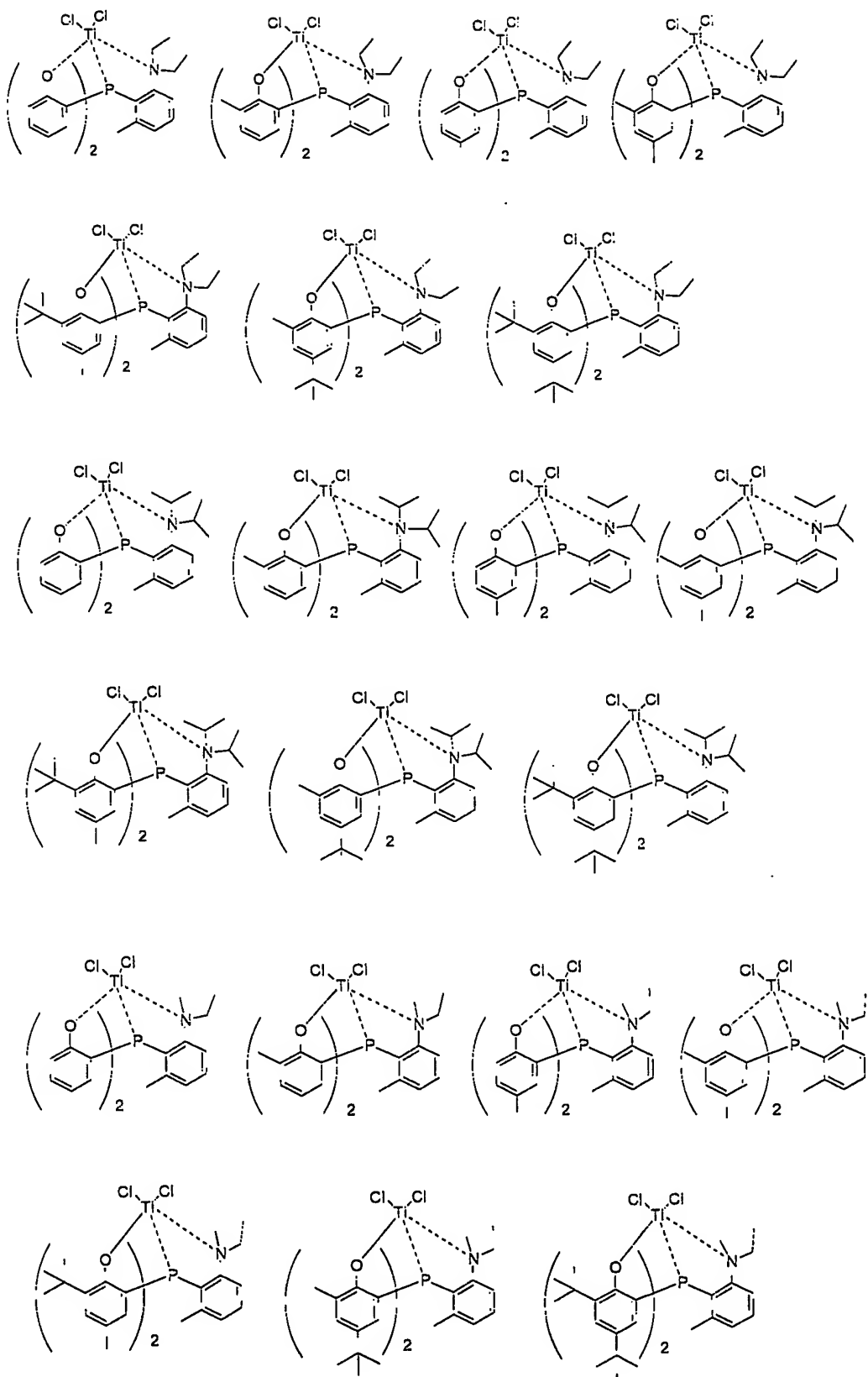


223

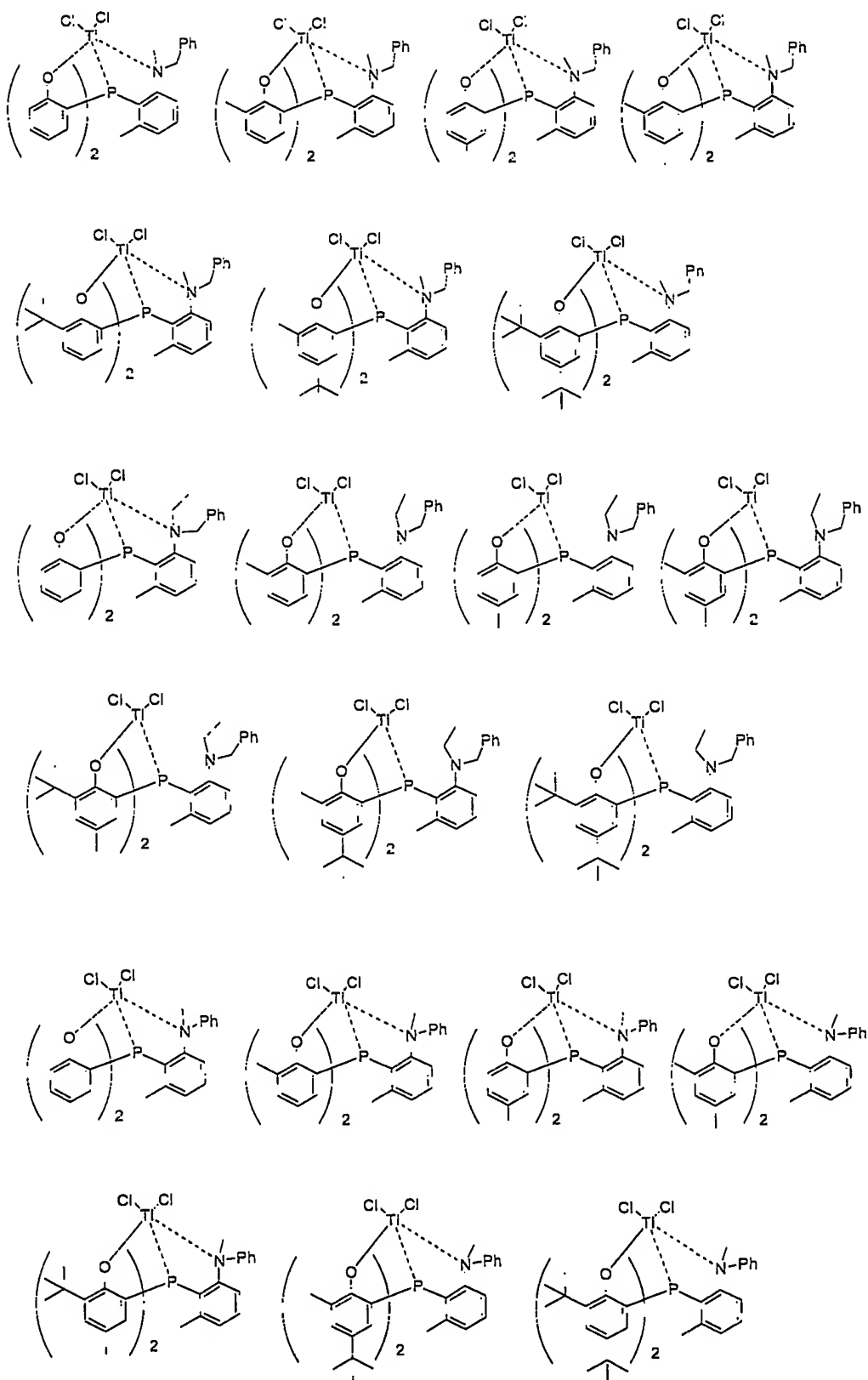


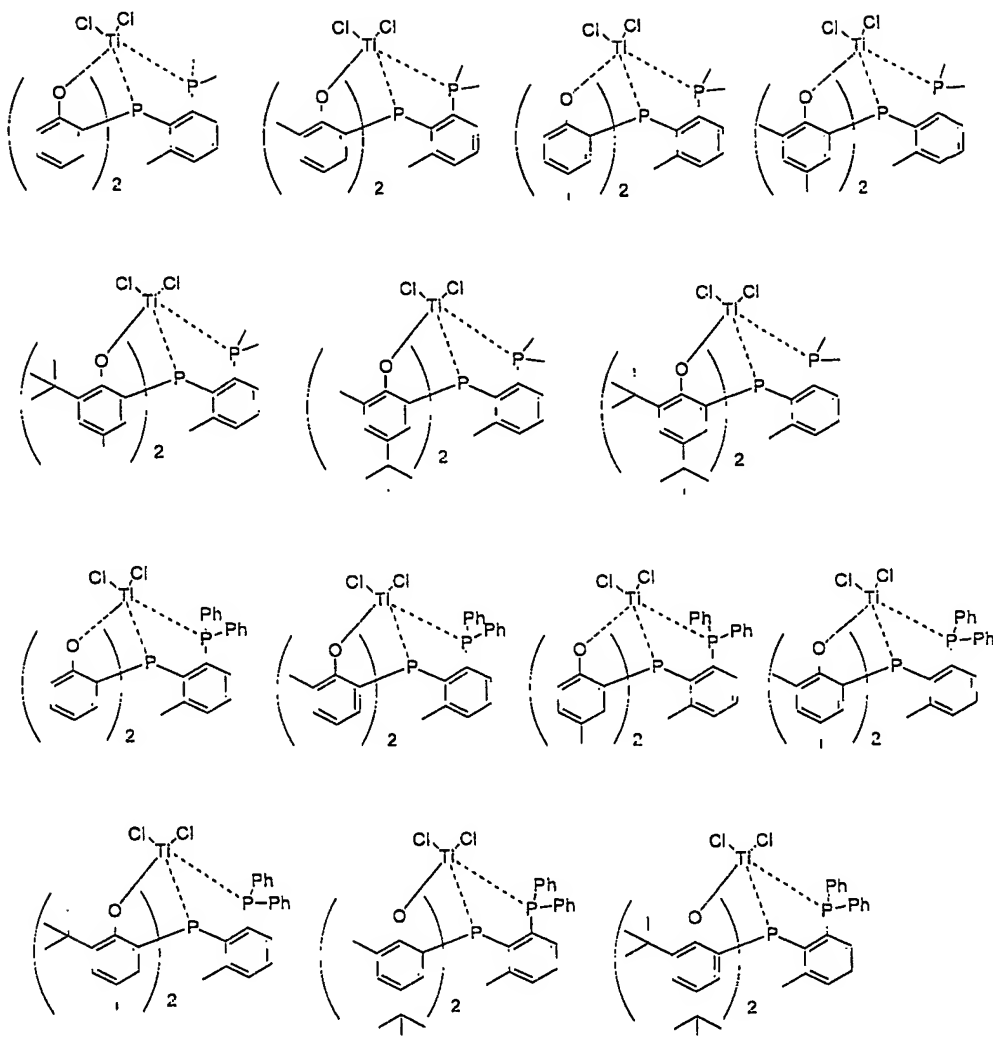


225



226





さらに、上記化合物において、チタン原子をジルコニウム原子またはハフニウム原子に変換した化合物などが挙げられる。

- 5 かくして製造される遷移金属錯体は、化合物（A）、あるいはさらに化合物（B）を、重合時に任意の順序で仕込み使用することができるが、またそれらの任意の化合物の組合せを予め接触させて得られた反応物を用いることもできる。

- 本発明において用いられる化合物（A）としては、公知の有機アルミニウム化合物が使用できる。好ましくは、化合物（A）としては、公知の有機アルミニウム化合物が使用でき、好ましくは、前記化合物（A1）～（A3）のいずれか、あるいはそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

式 E1a A1 Z3-a で示される有機アルミニウム化合物（A1）の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニ

- ウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが挙げられる。
- 式 $\{-A1(E2)-O-\}$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン (A2) または、式 $E3\{-A1(E3)-O-\}$ 。A1 (E3)₂ で示される構造を有する線状のアルミノキサン (A3) における、E2、E3 の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。bは2以上の整数であり、cは1以上の整数である。好ましくは、E2 または E3 はメチル基、イソブチル基であり、bは2～40、cは1～40である。これらの具体例としてはメチルアルミノキサン (MAO)、修飾メチルアルミノキサン (MMAO)、ブチルアルミノキサン (BAO) などが挙げられる。

上記のアルミノキサンは各種の方法で造られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて造ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて造る。また、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させて造る方法が例示できる。

式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物 (B1) において、 $Q^1 \sim Q^3$ は、好ましくは、ハロゲン原子、炭素数1～20個の炭化水素基、炭素数1～20個のハロゲン化炭化水素基である。

(B1) の具体例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等が挙げられるが、好ましくは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランが挙げられる。

式 $Z^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 (B2) において、 $Q^1 \sim Q^4$ は上

記の (B 1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様のものが挙げられる。

式 $Z^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表される化合物の具体例としては、無機のカチオンである Z^+ には、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである Z^+ には、トリフェニルメチルカチオンなどが挙げられる。(B
5 $Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ には、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 2, 4-トリフルオロフェニル)ボレート、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げ
10 げられる。

これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボ
レート、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス
(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(3, 5-ビストリフ
15 ルオロメチルフェニル)ボレートなどを挙げることができるが、好ましくは、トリフェニルメ
チルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

また、式 $(L-H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 (B 3) においては、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の (B 1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様のものが挙げられる。

式 $(L-H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表される化合物の具体例としては、ブレンステッ
20 ド酸である $(L-H)^+$ には、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニ
ウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、(B $Q^1 Q^2 Q^3 Q^4$)⁻ には、前記と同様のものが挙げられる。

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオ
ロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボ
25 レート、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレー
ト、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェ
ニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレー
ト、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,
N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
30 N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレー
ト、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシク

- ロヘキシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げるができるが、好ましくは、
- 5 トリ（ノルマルブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。
- 各触媒成分の使用量は、化合物（A）／遷移金属錯体（1）のモル比が0.1～10000で、好ましくは5～2000、化合物（B）／遷移金属錯体（1）のモル比が0.01～100で、好ましくは0.5～10の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。
- 10 各触媒成分を溶液状態で使う場合の濃度については、遷移金属錯体（1）が、0.0001～5ミリモル／リットルで、好ましくは、0.001～1ミリモル／リットル、化合物（A）が、A1原子換算で、0.01～500ミリモル／リットルで、好ましくは、0.1～100ミリモル／リットル、化合物（B）は、0.0001～5ミリモル／リットルで、好ましくは、0.001～1ミリモル／リットルの範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。
- 15 本発明において、重合に使用するモノマーは、炭素原子数2～20個からなるオレフィン、ジオレフィン等のいずれをも用いることができ、同時に2種類以上のモノマーを用いることもできる。かかるモノマーを以下に列示するが、本発明は下記化合物に限定されるものではない。かかるオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、5-メチル-2-ペン
- 20 テン-1、ビニルシクロヘキセン等が例示される。ジオレフィン化合物としては、炭化水素化合物の共役ジエン、非共役ジエンが挙げられ、かかる化合物の具体例としては、非共役ジエン化合物の具体例として、1，5-ヘキサジエン、1，4-ヘキサジエン、1，4-ペンタジエン、1，7-オクタジエン、1，8-ノナジエン、1，9-デカジエン、4-メチル-1，4-ヘキサジエン、5-メチル-1，4-ヘキサジエン、7-メチル-1，6-オクタジエン、
- 25 5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1，5-シクロオクタジエン、5，8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン等が例示され、共役ジエン化合物の具体例としては、1，3-ブタジエン、イソプレン、1，3-ヘキサジエン、1，3-オクタジエン、1，3-シクロオクタジエン、1，3-シクロヘキサジエン等を例示
- 30 することができる。
- 共重合体を構成するモノマーの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンとブテン-

1、エチレンとヘキセン-1、プロピレンとブテン-1等、およびそれらにさらに5-エチリデン-2-ノルボルネンを使用する組み合わせ等が列示されるが、本発明は、上記化合物に限定されるものではない。

本発明では、モノマーとして芳香族ビニル化合物も用いることができる。芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*、*p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

重合方法も、特に限定されるものではないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、又はメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合、又はスラリー重合、ガス状のモノマー中の気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。

重合温度は、-50℃～200℃の範囲をとり得るが、特に、-20℃～100℃程度の範囲が好ましく、重合圧力は、常圧～6MPa (60kg/cm² G) が好ましい。重合時間は、一般的に、目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜選定されるが、1分間～20時間の範囲をとることができる。また、本発明は共重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

20 実施例

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、実施例におけるポリマーの性質は、下記の方法により測定した。

[分子量および分子量分布]

Rapid GPC (Symyx社製) を用いて以下の条件により測定した。

25 送液装置 : (LCポンプ) Gilson社製

Model 305 (ポンプヘッド25. SC)

カラム : Polymer Laboratories (PL)社製

PL gel Mixed-B 10 μ m

7.5mm ϕ \times 300mm

30 移動相 : *o*-ジクロロベンゼン

溶解溶媒 : 1,2,4-トリクロロベンゼン

流量 : 2 ml / 分

カラム温度 : 160°C

検量線 : PL社標準品 ポリスチレン(PS) 8試料

(標準PS分子量) 5,000、10,050、28,500、65,500

5 185,400、483,000、1,013,000、3,390,000

[融点]

SAMMS (Sensor Array Modular System) (Symyx社製)

を用いて以下の条件により測定した。

測定モード : 熱容量スペクトロスコピーによる融解温度測定

10 雰囲気ガス : 真空条件(3.0×10^{-4} Torr 以下)

温度プログラム : (スタート) 室温

(昇温速度) 約50°C / 分

(ホールド) 200°C (0分)

[Me分岐]

15 IR (Bruker社製EQUINOX55) を用いて以下の条件により測定した。

測定モード : 反射透過法 (鏡面にフィルム作成)

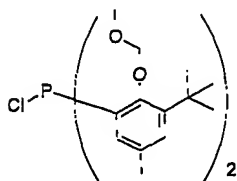
ブランク : 鏡面 (Air)

測定条件 : (分解能) 2 cm^{-1} 、(積算回数) 128回、

(波長) $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$

20

実施例A1 化合物A1の合成



A1

1-メトキシメトキシ-2-tert-ブチル-4-メチルベンゼン (2.08 g、10.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (23.5 mL) に-78°Cでn-ブチルリチウム1.

25 56Mヘキサン溶液 (7.05 mL) を滴下し、室温まで昇温し1時間攪拌した。反応混合液を三塩化リン (0.69 g、5.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (23.5 mL) に-78°Cにて滴下し、室温に昇温し5時間攪拌した。不溶物を濾別した濾液を減圧留去すること

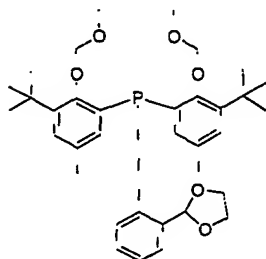
により化合物A1を定量的に得た。

^1H NMR(CD_2Cl_2) δ 1.38 (18H)、2.25 (6H)、3.60 (6H)、5.06–5.26 (4H)、7.07–7.27 (4H)

^{31}P NMR(CD_2Cl_2) 79.15

5

実施A2 化合物A2の合成



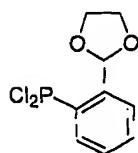
A2

2-(*o*-ブロモフェニル)-1,3-ジオキソラン (11.15 g、50.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (180.6 mL) に、 -78°C で *n*-ブチルリチウム 1.56 M-ヘキサン溶液 (35.3 mL) を滴下し、室温まで昇温し 2 時間攪拌した。反応混合液を -78°C に冷却し、化合物A1 (24.05 g、50.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (77.4 mL) を滴下し、室温まで昇温し 10 時間攪拌した。脱イオン水 (200.0 mL) とトルエン (200.0 mL) を加え反応を停止し、有機層を飽和食塩水 (100 mL) で洗浄した後、溶媒を留去し、淡黄色油状として粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=30/1 \rightarrow 4/1) により精製を行い、白色固体として化合物A2を9.5 g (収率32.0%) 得た。

15

^1H NMR(CDCl_3) δ 1.37 (18H)、2.10 (6H)、3.45 (6H)、3.93–4.14 (4H)、5.11–5.13 (4H)、5.20 (1H)、6.34 (2H)、6.44 (2H)、6.92–7.66 (4H)

20 実施例A3 化合物A3の合成



A3

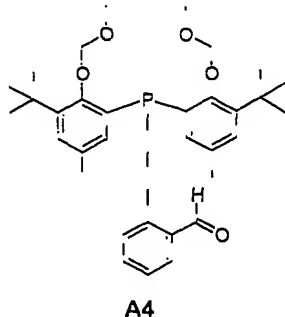
2-(*o*-ブロモフェニル)-1,3-ジオキサン (6.87 g、30.0 mmol) のジエ

チルエーテル溶液 (145.0 mL) に、 -78°C で n -ブチルリチウム 1.56 M-ヘキサン
 溶液 (21.2 mL) を滴下し、室温まで昇温し 2 時間攪拌した。反応混合液を -78°C に冷
 却し、三塩化リン (8.24 g、60.0 mmol) のジエチルエーテル溶液 (116.0 mL)
 を添加し、室温まで昇温し 10 時間攪拌した。不溶物を濾別した濾液を減圧留去することによ
 り [化合物 A3] を得た。
 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2) δ 160.8

実施例 A4 化合物 A2 の合成

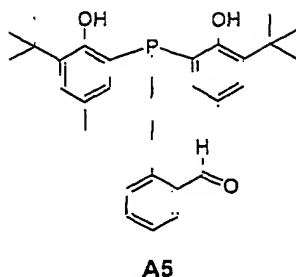
2-tert-ブチル-1-メトキシメトキシ-4-メチルベンゼン (10.0 g、48.0
 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (158 mL) に、 -78°C で n -ブチルリチウム 1.
 56 M-ヘキサン溶液 (33.8 mL) を滴下し、室温まで昇温し 2 時間攪拌した。反応混合液
 を -78°C に冷却し、化合物 A3 (6.03 g、24.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (6
 7.5 mL) を滴下し、室温まで昇温し 10 時間攪拌した。後処理は実施例 A2 と同様に行い
 [化合物 A2] を得た。

実施例 A5 化合物 A4 の合成



化合物 A2 (1.49 g、2.50 mmol) のテトラヒドロフラン/水 = 10/1 溶液 (4
 6.3 mL) に室温で 98% 硫酸 (1.32 g) を加え室温で 3 時間攪拌した。脱イオン水 (7
 0.0 mL) とトルエン (50.0 mL) を加え反応を停止し、有機層を飽和食塩水 (70 m
 L) で洗浄した後、溶媒を留去し淡黄色油状として [化合物 A4] を定量的に得た。
 ^1H NMR(CDCl_3) δ 1.40 (18H)、2.10 (6H)、3.50 (6H)、5.
 26 (4H)、6.27 (2H)、6.97–7.98 (6H)、10.6 (1H)

実施例 A6 化合物 A5 の合成

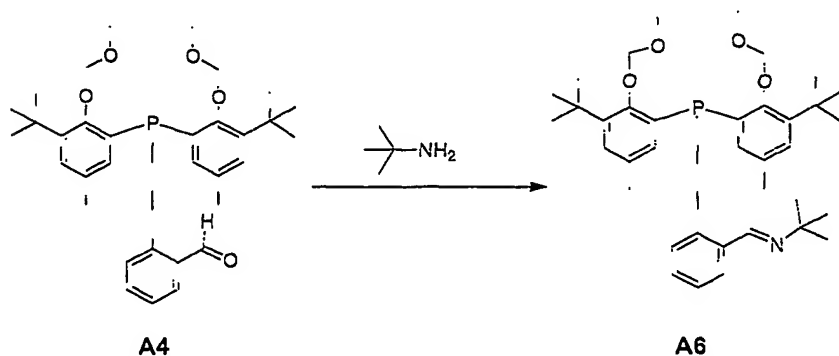


〔化合物A4〕（2.75g、5.00mmol）の酢酸エチル/メタノール=1/1溶液（110.0mL）に室温でアセチルクロライド（1.96g、25.0mmol）を加え室温で15時間攪拌した。溶媒を減圧留去することにより、黄色油状として粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル=20/1→4/1→0/1）により精製を行い、黄色固体として〔化合物A5〕を0.64g（収率64.0%）得た。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.34 (18H)、2.09 (6H)、6.33 (2H)、6.51 (2H)、7.07–7.87 (6H)、10.1 (1H)

$^{31}\text{P NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ -52.8

10 実施例A7 化合物A6の合成

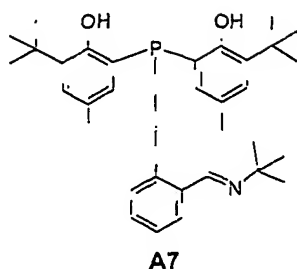


〔化合物A4〕（1.38g、2.50mmol）のエタノール溶液（62.4mL）に室温でtert-ブチルアミン（0.91g、12.5mmol）を加え、40℃まで昇温し4.5時間攪拌した。溶媒を留去することにより〔化合物A6〕を定量的に得た。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.15 (9H)、1.40 (18H)、2.12 (6H)、3.50 (6H)、5.10–5.19 (4H)、6.47 (2H)、6.90–7.95 (6H)、8.90 (1H)

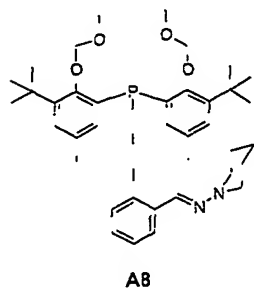
$^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 21.1、29.5、30.8、36.1、57.2、57.6、99.5、126.4–142.8、154.5、156.3

20 実施例A8 化合物A7の合成



〔化合物A6〕の酢酸エチル/メタノール=1/1溶液に室温でアセチルクロライドを加え攪拌し、溶媒を減圧留去することにより〔化合物A7〕を得ることができる。

実施例A9 化合物A8の合成

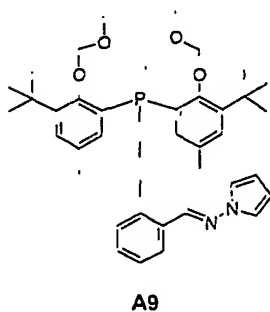


5 *tert*-ブチルアミンの代わりに、アミノピペリジンをを用いること以外は、実施例A7と同様に反応を行い、〔化合物A8〕を定量的に得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ 1.38–3.03 (10H)、1.40 (18H)、2.12 (6H)、3.48 (6H)、5.08–5.18 (4H)、6.50 (2H)、6.89–7.92 (6H)、8.11 (1H)

10

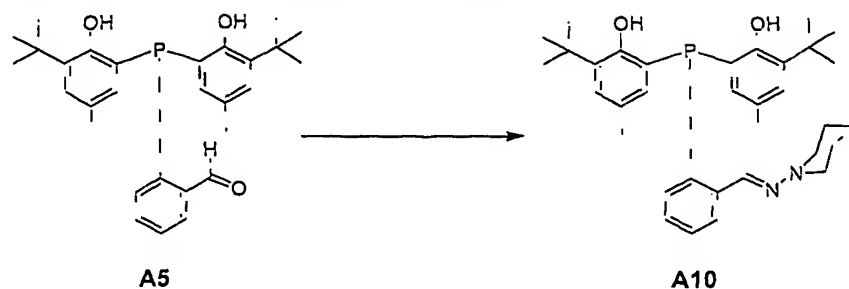
実施例A10 化合物A9の合成



tert-ブチルアミンの代わりに、アミノピロールを用いること以外は、実施例A7と同様に反応を行い、〔化合物A9〕を定量的に得た。

15 ^1H NMR(CDCl_3) δ 1.40 (18H)、2.13 (6H)、3.51 (6H)、5.09–5.24 (4H)、6.48 (2H)、7.01–8.12 (10H)、9.15 (1H)

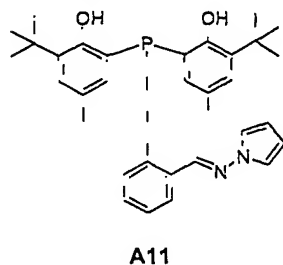
実施例A11 化合物A10の合成



5 [化合物A5] (0.12g、0.25mmol) のエタノール溶液 (44.0mL) に0℃でアミノピペリジン (0.03g、0.25mmol) を加え3時間攪拌した。溶媒を留去することにより [化合物A10] を定量的に得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ 1.39 (18H)、1.45–2.96 (10H)、2.16 (6H)、6.68 (2H)、6.93–7.83 (7H)

実施例A12 化合物A11の合成



10 アミノピペリジンの代わりに、アミノピロールを用いること以外は、実施例A11と同様に反応を行い、[化合物A11] を定量的に得た。

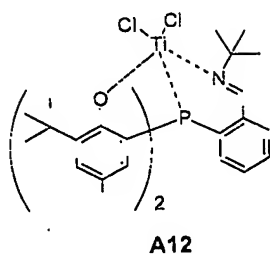
^1H NMR(CDCl_3) δ 1.41 (18H)、2.16 (6H)、6.15 (2H)、6.67 (2H)、6.96–7.49 (10H)、8.68 (1H)

15 実施例A13 化合物A10の合成

[化合物A8] の酢酸エチル/メタノール=1/1溶液に室温でアセチルクロライドを加え攪拌し、溶媒を減圧留去することにより [化合物A10] を得ることができる。

実施例A14 化合物A11の合成

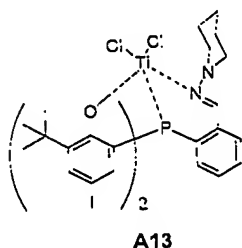
20 [化合物A9] の酢酸エチル/メタノール=1/1溶液に室温でアセチルクロライドを加え攪拌し、溶媒を減圧留去することにより [化合物A11] を得ることができる。

実施例A15 錯体A12の合成

5 [化合物A6] (0.20 g, 0.33 mmol) のトルエン溶液 (2.31 mL) に、 -78°C で四塩化チタン (0.08 g, 0.40 mmol) のトルエン溶液 (2.31 mL) を滴下し、室温に昇温後10時間攪拌した。不溶物を濾別した濾液を減圧留去することで、赤色固体として [錯体A12] を204.7 mg (97.5%) 得た。

^{31}P NMR(C_6D_6) δ 22.8

EI-MS 635 (M+1)

10 実施例A16 錯体A13の合成

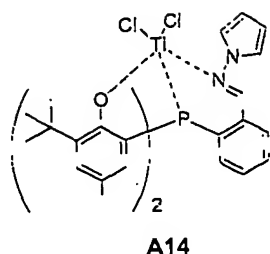
[化合物A6] を用いる代わりに [化合物A8] を用いること以外は、実施例A15と同様に反応を行い、[錯体A13] を289.3 mg (87.7%) 得た。

15 ^1H NMR(CD_2Cl_2) δ 1.27–2.00 (10H)、1.38 (18H)、2.34 (6H)、6.86 (2H)、7.06 (2H)、7.48–8.15 (4H)、10.23 (1H)

^{31}P NMR(C_6D_6) δ 7.16

EI-MS 626 (M-Cl)

20 実施例A17 錯体A14の合成



5 [化合物A11] (0.26 g, 0.50 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (4.45 mL) に、 -78°C で *n*-ブチルリチウム 1.57 M ヘキサン溶液 (0.64 mL) を滴下し、室温まで昇温し 1 時間攪拌した。反応混合液に -78°C にて四塩化チタニウム-2 テトラヒドロフラン錯体 (0.17 g, 0.50 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (4.45 mL)

を 2 時間かけて滴下した。室温まで昇温し 10 時間攪拌し溶媒を減圧留去後、トルエン (10.0 mL) を加え、不溶物を濾別した濾液を減圧留去することにより、[錯体 A14] を赤色固体として 183.9 mg (57.5%) 得た。
 ^1H NMR (C_6D_6) δ 1.25 (9H), 1.47 (9H), 1.69 (3H), 1.79 (3H), 6.29 (2H), 6.95–8.42 (10H), 9.07 (1H)
 10 ^{31}P NMR (C_6D_6) δ 9.60
 ESI-MS (測定溶媒: CH_3CN) 617 ($\text{M} + \text{CH}_3\text{CN}$ -ピロール)

重合反応例

実施例 A18

15 オートクレープに窒素下で、トルエン 5.0 mL を仕込み、 40°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100 μmol)、[錯体 A12] (0.10 μmol) を加え、20 分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 6.4×10^6 g 製造した。

20 実施例 A19

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μL , 1.0 M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30 μmol) を用いた以外は実施例 A18 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 1.1×10^6 g 製造した。

25

実施例 A20

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μL , 1.0 M、

関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($0.30 \mu\text{mol}$)を用いた以外は実施例A18と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $3.4 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

5 実施例A21

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液($40 \mu\text{L}$ 、 1.0 M 、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($0.30 \mu\text{mol}$)を用いた以外は実施例A18と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $4.4 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

10

実施例A22

オートクレープに窒素下で、トルエン 5.0 mL 、1-ヘキセン($60 \mu\text{L}$)を仕込み、 40°C で安定させた後、エチンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO($100 \mu\text{mol}$)、錯体12($0.10 \mu\text{mol}$)を加え重合した。重合の結果、分子量(M_w)= 1.26×10^6 、分子量分布(M_w/M_n)= 4.4 、融点(T_m)= 126.7°C であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $4.8 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

15

実施例A23

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液($40 \mu\text{L}$ 、 1.0 M 、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン($0.30 \mu\text{mol}$)を用いた以外は実施例A22と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $7.00 \times 10^5 \text{ g}$ 製造した。

20

実施例A24

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液($40 \mu\text{L}$ 、 1.0 M 、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($0.30 \mu\text{mol}$)を用いた以外は実施例A22と同様に重合を行った。重合の結果、分子量(M_w)= 1.97×10^6 、融点(T_m)= 124.7°C 、Me分岐が 1000 炭素あたり2であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $2.6 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

30

実施例A25

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液($40 \mu\text{L}$ 、 1.0 M 、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.30μ

mol) を用いた以外は実施例 A 22 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 2.64×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 1.4、融点 (T_m) = 121.4°C、Me 分岐が 1000 炭素あたり 1 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 3.6×10^6 g 製造した。

5

実施例 A26

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン (50 μ L) を仕込み、70°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100 μ mol)、[錯体 A 12] (0.10 μ mol) を加え重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.42 $\times 10^6$ 、分子量分布 (M_w/M_n) = 4.1、融点 (T_m) = 126.0°C、Me 分岐が 1000 炭素あたり 7 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 2.3×10^6 g 製造した。

10

実施例 A27

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例 A 26 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 2.29×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 2.2、融点 (T_m) = 128.2°C、Me 分岐が 1000 炭素あたり 2 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 1.6×10^6 g 製造した。

20

実施例 A28

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0 M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例 A 26 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.26×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 1.5、融点 (T_m) = 129.8°C、Me 分岐が 1000 炭素あたり 8 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 1.5×10^6 g 製造した。

25

実施例 A29

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン (40 μ L) を仕込み、130°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO (10 μ mol)、[錯体 A 12] (0.10 μ mol) を加え重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウ

30

μmol 当たり、1 時間当たり、 1.3×10^6 g 製造した。

実施例 A30

- 5 MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (4 μL、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.030 μmol) を用いた以外は実施例 A29 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 8.00×10^5 g 製造した。

実施例 A31

- 10 MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (4 μL、1.0 M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μmol) を用いた以外は実施例 A29 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 8.0×10^5 g 製造した。

15 実施例 A32

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL を仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100 μmol)、[錯体 A13] (0.10 μmol) を加え、20 分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 2.7×10^6 g 製造した。

20

実施例 A33

- MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μL、1.0 M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30 μmol) を用いた以外は実施例 A32 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、
25 3.0×10^5 g 製造した。

実施例 A34

- MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μL、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μmol) を用いた以外は実施例 A32 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 2.3×10^6 g 製造した。
30

実施例 A35

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例A32と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 2.6×10^6 g 製造した。

5

実施例A36

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン (60 μ L) を仕込み、40°Cで安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100 μ mol)、[錯体A13] (0.10 μ mol) を加え重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 2.50×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 25.6、融点 (T_m) = 102.0°Cであるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 2.2×10^6 g 製造した。

10

実施例A37

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例A36と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 3.00×10^5 g 製造した。

15

実施例A38

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例A36と同様に重合を行った。重合の結果、融点 (T_m) = 106.3°Cであるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 1.7×10^6 g 製造した。

20

25

実施例A39

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例A36と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 2.89×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 8.4、融点 (T_m) = 107.1°Cであるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 1.9×10^6 g 製造した。

30

実施例A40

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mLを仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100 μ mol)、[錯体A14] (0.10 μ mol)を加え、20分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 4.5×10^6 g製造した。

実施例A41

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30 μ mol)を用いた以外は実施例A40と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 4.0×10^6 g製造した。

実施例A42

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol)を用いた以外は実施例A40と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 5.0×10^6 g製造した。

実施例A43

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol)を用いた以外は実施例A40と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 6.2×10^6 g製造した。

25 実施例A44

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン (60 μ L)を仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100 μ mol)、[錯体A14] (0.10 μ mol)を加え重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.94×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 2.4、融点 (T_m) = 123.0℃である
30 ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 1.3×10^6 g製造した。

実施例A45

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関

東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例A44と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 $2.00 \times 10^5 \text{ g}$ 製造した。

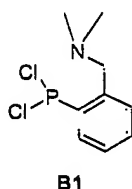
5 実施例A46

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、 1.0 M 、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例A44と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) $= 4.50 \times 10^6$ 、分子量分布 (M_w/M_n) $= 1.3$ 、融点 (T_m) $= 119.8^\circ\text{C}$ であるポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 $4.2 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

実施例A47

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、 1.0 M 、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例A44と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) $= 4.33 \times 10^6$ 、分子量分布 (M_w/M_n) $= 1.4$ 、融点 (T_m) $= 127.1^\circ\text{C}$ であるポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 $4.3 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

実施例B1 化合物[B1]の合成

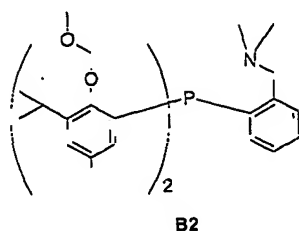


20 N,N-ジメチルベンジルアミン (2.70 g 、 20.0 mmol) のエーテル溶液 (57.0 mL) に 0°C で n-ブチルリチウム 1.56 M ヘキサン溶液 (14.1 mL) を滴下し、室温まで昇温し24時間攪拌した。 -78°C に冷却し、三塩化リン (5.49 g 、 40.0 mmol) のエーテル溶液 (77.0 mL) を加え、室温まで昇温し2時間攪拌した。不溶物を濾別した濾液を減圧留去することにより化合物[B1]を定量的に得た。

25 ^1H NMR(CD_2Cl_2) δ 2.46 (6H)、4.02 (2H)、7.29–8.53 (4H)

^{31}P NMR(CD_2Cl_2) 115.6

実施例 B2 化合物 [B 2] の合成



2-tert-ブチル-1-メトキシメトキシ-4-メチルベンゼン (8.33 g、40 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (131.4 mL) に、 -78°C で n-ブチルリチウム 1.56 M-ヘキサン溶液 (28.2 mL) を滴下し、室温まで昇温し 1 時間攪拌した。反応混合液を -78°C に冷却し、化合物 [B 1] (4.72 g、20.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (56.3 mL) を滴下し、室温まで昇温し 10 時間攪拌した。脱イオン水 (100.0 mL) とトルエン (100 mL) を加え反応を停止し、有機層を飽和食塩水 (100 mL) で洗浄した後、溶媒を留去し、淡黄色油状の目的生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=10/1) により精製を行い、白色固体として化合物 [B 2] を 4.35 g (収率 37.5%) 得た。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.40 (18H)、2.09 (6H)、2.10 (6H)、3.50 (6H)、3.55 (2H)、5.16–5.19 (4H)、6.35 (2H)、6.86–7.47 (6H)

MS 536 (M+1)

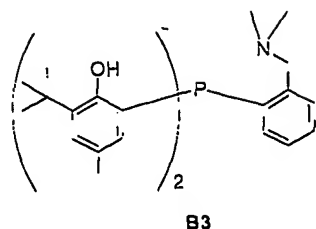
15

実施例 B3 化合物 [B 2] の合成

N,N-ジメチルベンジルアミンのエーテル溶液に 0°C で n-ブチルリチウム 1.56 M-ヘキサン溶液を滴下し、室温まで昇温し 24 時間攪拌する。 -78°C に冷却し、化合物 A1 のエーテル溶液を加え、室温まで昇温し 10 時間攪拌する。不溶物を濾別した濾液を減圧留去することにより化合物 [B 2] を得ることができる。

20

実施例 B4 化合物 [B 3] の合成



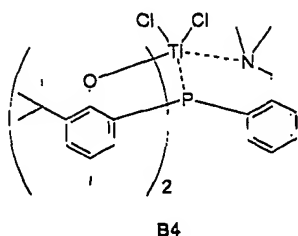
化合物[B2] (0.95 g, 1.64 mmol) の酢酸エチル/メタノール=1/1 溶液 (57.0 mL) に室温でアセチルクロライド (0.79 g, 10.0 mmol) を加え室温で15時間攪拌した。溶媒を減圧留去することにより、白色固体として化合物B3を403.5 mg (49.8%) で得た。

5 ^1H NMR(CDCl_3) δ 1.41 (18H), 2.25 (6H), 3.01 (6H), 4.63 (2H), 6.31 (2H), 7.06–8.81 (6H)

$$^3\text{P NMR}(\text{C}_6\text{D}_6) \quad \delta - 26.9$$

実施例B5 錯体[B4]の合成

10



化合物[B2] (0.58 g, 1.00 mmol) のトルエン溶液 (6.70 mL) に、 -78°C で四塩化チタン (0.40 g, 2.10 mmol) のトルエン溶液 (6.70 mL) を滴下し、室温にて10時間攪拌した。溶媒を留去しペンタン (2 mL) で洗浄することで、赤茶色固体として錯体B4を定量的に得た。

15 ^1H NMR(C_6D_6) δ 1.59 (18H), 2.05 (6H), 2.41 (6H), 3.77 (2H), 6.84 (2H), 6.99–7.89 (6H)

 $^3\text{P NMR}(\text{C}_6\text{D}_6) \delta 28.3$

E I - M S 6 0 7 (M - 1)

20 実施例 B6 錯体 [B5] の合成

ト ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 B 6 と同様に 18 分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $6.90 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

実施例 B10

- 5 メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、 1.0 M 、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 B 6 と同様に 14 分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $8.80 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

10 実施例 B11

- オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL 、1-ヘキセン ($60 \mu\text{L}$) を仕込み、 40°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、メチルアルミノキサン ($100 \mu\text{mol}$)、錯体 [B 4] ($0.10 \mu\text{mol}$) を加え、9 分間重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 2.97×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 8.6、融点 (T_m) = 130.7°C であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $2.01 \times 10^7 \text{ g}$ 製造した。

実施例 B12

- 20 メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、 1.0 M 、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 B 10 と同様に 20 分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $5.00 \times 10^5 \text{ g}$ 製造した。

実施例 B13

- 25 メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、 1.0 M 、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 B 10 と同様に 20 分間重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.97×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 1.6、融点 (T_m) = 117.9°C あるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $5.50 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。
- 30

実施例B14

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L, 1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例B10と同様に14分間重合を行った。重合の結果、分子量 (Mw) = 7.61×10^5 、分子量分布 (Mw/Mn) = 1.6、融点 (Tm) = 113.1°Cであるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 1.04×10^7 g 製造した。

実施例B15

10 オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mLを仕込み、40°Cで安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、メチルアルミノキサン (100 μ mol)、錯体 [B5] (0.10 μ mol) を加え、20分間重合した。重合の結果、ポリマーをジルコニウム1mol当たり、1時間当たり、 4.90×10^6 g 製造した。

15 実施例B16

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L, 1.0M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例B14と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをジルコニウム1mol当たり、1時間当たり、 3.00×10^5 g 製造した。

20

実施例B17

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L, 1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例B14と同様に20分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをジルコニウム1mol当たり、1時間当たり、 5.50×10^6 g 製造した。

25

実施例B18

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L, 1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例B14と同様に17分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをジルコニウム1mol当たり、1時間当たり、 7.30×10^6 g 製造した。

30

実施例 B19

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン (60 μ L) を仕込み、40°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、メチルアルミノキサン (100 μ mol)、錯体 [B5] (0.10 μ mol) を加え、20 分間重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 2.40×10^5 、分子量分布 (M_w/M_n) = 31.2、融点 (T_m) = 130.6°C であるポリマーをジルコニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 4.60×10^6 g 製造した。

10 実施例 B20

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0 M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例 B18 と同様に 20 分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをジルコニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 4.00×10^5 g 製造した。

15

実施例 B21

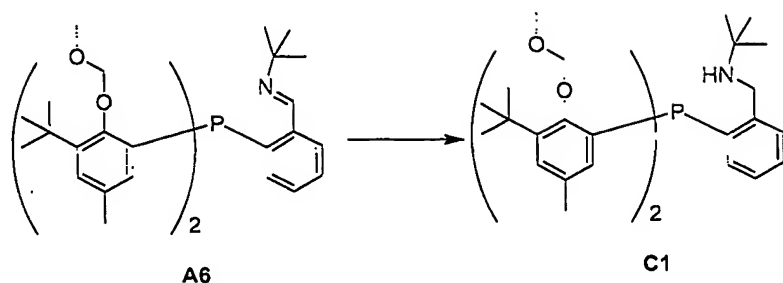
メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例 B18 と同様に 20 分間重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 4.00×10^3 、分子量分布 (M_w/M_n) = 1.4、融点 (T_m) = 127.6°C、Me 分岐が 1000 炭素あたり 13 であるポリマーをジルコニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 5.10×10^6 g 製造した。

実施例 B22

25 メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0 M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例 B18 と同様に 11 分間重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 4.50×10^3 、分子量分布 (M_w/M_n) = 1.5、融点 (T_m) = 129.3°C、Me 分岐が 1000 炭素あたり 20 であるポリマーをジルコニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 1.03×10^7 g 製造した。

30

実施例 C 1 化合物[C 1]の合成

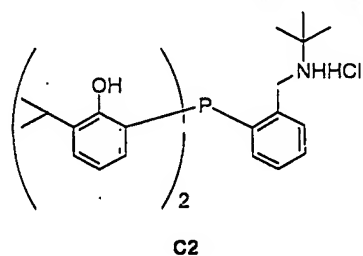


化合物 [A6] (0.45 g, 0.75 mmol) のエタノール溶液 (5.76 mL) に室温にて水素化ホウ素ナトリウム (0.03 g, 0.83 mmol) を加え2時間攪拌した。反応混合溶液に脱イオン水 (10.0 mL) とトルエン (10.0 mL) を加え反応を停止し、有機層を飽和食塩水 (10.0 mL) で洗浄した後、溶媒を留去し、白色固体として化合物 [C 1] を定量的に得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ 0.98 (9H)、1.32 (18H)、2.03 (6H)、3.38 (6H)、3.3 (2H)、5.05 (4H)、6.35 (2H)、6.78 (2H)、7.01–7.20 (4H)、7.37 (1H)

10

実施例 C 2 化合物 [C 2]の合成

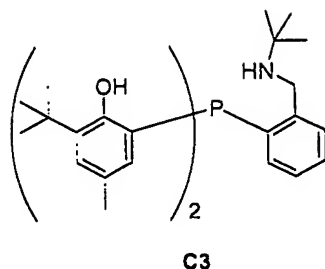


化合物 [C 5] (0.49 g, 0.81 mmol) の酢酸エチル/メタノール=1/1溶液 (20.0 mL) に室温でアセチルクロライド (0.32 g, 4.03 mmol) を加え室温で15時間攪拌した。溶媒を減圧留去することにより、白色固体として化合物 [C 2] を345.0 mg (76.7%) 得た。

15

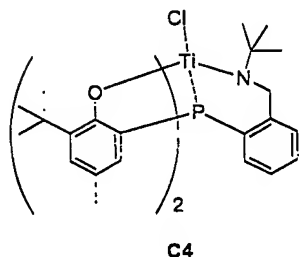
^1H NMR(CDCl_3) δ 1.21 (9H)、1.40 (18H)、2.13 (6H)、3.87 (2H)、6.38 (2H)、7.01–7.37 (5H)、7.71 (1H)、9.26 (2H)

20 実施例 C 3 化合物 [C 3]の合成



化合物 [C 6] のテトラヒドロフラン溶液に水酸化ナトリウムを加え攪拌する。脱イオン水により反応を停止し、有機層を取り出し溶媒を留去することで化合物 [C 3] が得られる。

5 実施例 C 4 錯体 [C 4] の合成



60%水素化ナトリウム (0.15 g, 3.72 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (2.33 mL) に、 -78°C で化合物 [C 6] (0.35 g, 0.62 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (3.11 mL) を滴下し、室温まで昇温し1時間攪拌した。反応混合液を -78°C にて四塩化チタニウム-2テトラヒドロフラン錯体 (0.21 g, 0.62 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (2.33 mL) に滴下した。室温まで昇温し10時間攪拌し溶媒を減圧留去後、トルエン (5.0 mL) を加え、不溶物を濾別した濾液を減圧留去することにより、錯体 [C 4] を赤色固体として258.5 mg (61.5%) 得た。

^1H NMR(C_6D_6) δ 0.88 (9H)、1.34 (18H)、1.68 (6H)、3.80 (2H)、6.60–7.88 (8H)

EI-MS 600 (M^+)

重合反応例

実施例 C 5

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0 mLを仕込み、 40°C で安定させた後、エチレンを0.60 MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100 μmol)、錯体 [C 4]

($0.10 \mu\text{mol}$) を加え、20分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $3.4 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

実施例 C 6

- 5 MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$, 1.0 M 、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 C 5 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $1.3 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

10 実施例 C 7

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$, 1.0 M 、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 C 5 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $3.1 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

15

実施例 C 8

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$, 1.0 M 、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 C 5 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $5.0 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

20

実施例 C 9

- オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL 、1-ヘキセン ($60 \mu\text{L}$) を仕込み、 40°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO ($100 \mu\text{mol}$)、錯体 [C 4] ($0.10 \mu\text{mol}$) を加え20分間重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.39×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 8.1、融点 (T_m) = 122.6°C であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $3.0 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。
- 25

実施例 C 10

- 30 MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$, 1.0 M 、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 C 9 と

同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.84×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 19.0、融点 (T_m) = 124.5°Cであるポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 2.1×10^6 g 製造した。

5 実施例C11

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L, 1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例C9と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.94×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 48.7、融点 (T_m) = 122.9°C、Me分岐が1000炭素あたり3であるポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 2.6×10^6 g 製造した。

実施例C12

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L, 1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例C9と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 3.22×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 241.0、融点 (T_m) = 120.6°Cであるポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 4.5×10^6 g 製造した。

20 実施例C13

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン (50 μ L) を仕込み、70°Cで安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100 μ mol)、錯体C4 (0.10 μ mol) を加え20分間重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.51×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 3.4、融点 (T_m) = 118.0°Cであるポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 2.3×10^6 g 製造した。

実施例C14

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L, 1.0M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例C13と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 3.0×10^5 g 製造した。

実施例C15

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例C13と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.57×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 4.3、融点 (T_m) = 121.0°Cであるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 2.3×10^6 g 製造した。

実施例C16

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例C13と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 8.0×10^5 、分子量分布 (M_w/M_n) = 2.2、融点 (T_m) = 120.4°Cであるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 2.0×10^6 g 製造した。

実施例C17

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン (40 μ L) を仕込み、130°Cで安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO (10 μ mol)、錯体C4 (0.10 μ mol) を加え重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 9.0×10^5 g 製造した。

実施例C18

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (4 μ L、1.0M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.030 μ mol) を用いた以外は実施例C17と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 2.0×10^5 g 製造した。

実施例C19

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (4 μ L、1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.030 μ mol) を用いた以外は実施例C17と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 2.0×10^5 g 製造した。

ニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 1.20×10^6 g 製造した。

実施例C20

- 5 MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（4 μ L、1.0M、関東化学）、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.30 μ mol）を用いた以外は実施例C17と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 7.0×10^5 g 製造した。

実施例C21

- 10 オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン（50 μ L）を仕込み、70℃で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。MMAO（100 μ mol）、錯体C4（0.10 μ mol）を加え20分間重合した。重合の結果、分子量（Mw）= 1.5×10^6 、分子量分布（Mw/Mn）=3.4、融点（Tm）=118.0℃であるポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 2.3×10^6 g 製造した。

15

実施例C22

- MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（40 μ L、1.0M、関東化学）、ペンタフルオロフェニルボレート（0.30 μ mol）を用いた以外は実施例C21と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 3.0×10^5 g 製造した。

20

実施例C23

- MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（40 μ L、1.0M、関東化学）、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.30 μ mol）を用いた以外は実施例C21と同様に重合を行った。重合の結果、分子量（Mw）= 1.6×10^6 、分子量分布（Mw/Mn）=4.3、融点（Tm）=121.0℃であるポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 2.3×10^6 g 製造した。

25

実施例C24

- 30 MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（40 μ L、1.0M、関東化学）、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.30 μ

mol) を用いた以外は実施例 C 2 1 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 8.0×10^5 、分子量分布 (M_w/M_n) = 2.2、融点 (T_m) = 120.4°C であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 2.0×10^6 g 製造した。

5 実施例 C 2 5

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン ($40 \mu\text{L}$) を仕込み、 130°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO ($10 \mu\text{mol}$)、錯体 C 4 ($0.10 \mu\text{mol}$) を加え 5 分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 9.0×10^5 g 製造した。

10

実施例 C 2 6

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($4 \mu\text{L}$ 、1.0 M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 C 2 5 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 2.0×10^5 g 製造した。

15

実施例 C 2 7

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($4 \mu\text{L}$ 、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 C 2 5 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタン 1 mol 当たり、1 時間当たり、 1.2×10^6 g 製造した。

20

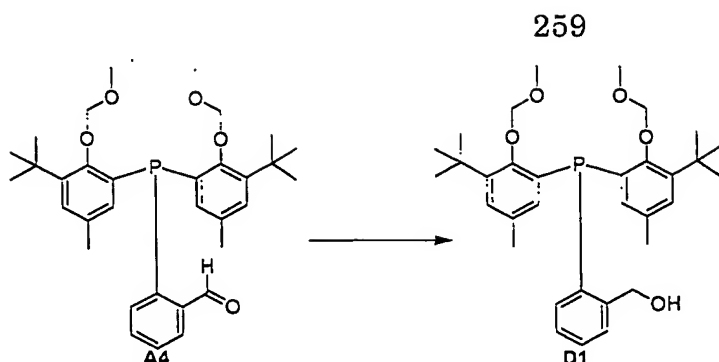
実施例 C 2 8

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($4 \mu\text{L}$ 、1.0 M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 C 2 5 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタン 1 mol 当たり、1 時間当たり、 7.0×10^5 g 製造した。

25

実施例 D 1 化合物 D 1 の合成

30

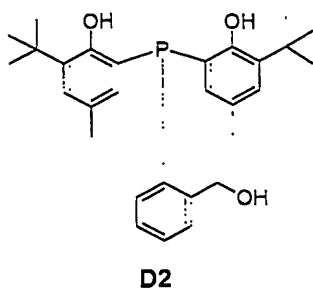


化合物A4 (2.75 g, 5.0 mmol) のエタノール溶液 (350 mL) に水素化ホウ素ナトリウム (0.95 g, 25.0 mmol) を室温で添加し3時間攪拌した。脱イオン水 (100.0 mL) とトルエン (100.0 mL) を加え反応を停止し、有機層を飽和食塩水 (70 mL) で洗浄した後、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、淡黄色油状として粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=10/1→4/1) により精製を行い、白色固体の化合物D1を2.00 g (収率74.1%) 得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ 1.39 (18H), 2.12 (6H), 3.47 (6H), 4.80 (2H), 5.16–5.21 (4H), 6.35 (2H), 6.90 (1H), 7.14–7.61 (5H)

10

実施例D2 化合物D2の合成



化合物D1 (1.5 g, 2.71 mmol) の酢酸エチル/メタノール=1/1溶液 (60.0 mL) に室温でアセチルクロライド (0.64 g, 8.14 mmol) を加え室温で15時間攪拌した。溶媒を減圧留去することにより、白色固体として化合物D2を1.06 g (84.5%) で得た。

^1H NMR(C_6D_6) δ 1.46 (18H), 1.82 (6H), 5.07 (2H), 6.17–7.32 (8H), 9.38 (2H)

MSスペクトル (EI) 464 (M^+)

20

実施例D3 遷移金属錯体の合成

化合物D2 (0.46 g, 1.00 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (7.85 mL)

- に、 -78°C で n -ブチルリチウム 1.57M ヘキサン溶液(1.91mL)を滴下し、室温まで昇温し1時間攪拌した。反応混合液を -78°C にて四塩化チタニウム-2テトラヒドロフラン錯体(0.33g 、 1.00mmol)のテトラヒドロフラン溶液(7.85mL)に滴下した。室温まで昇温し10時間攪拌し溶媒を減圧留去後、トルエン(10.0mL)を加え、
- 5 不溶物を濾別した濾液を減圧留去することにより、遷移金属錯体を赤色固体として 330mg 得た。

$^3\text{J P NMR}(\text{C}_6\text{D}_6) \delta -1.18$

MSスペクトル(EI) 971

10 重合反応例

実施例D4

- オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0mL を仕込み、 40°C で安定させた後、エチンを 0.60MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO($100\mu\text{mol}$)、実施例D3で得られた遷移金属錯体($0.10\mu\text{mol}$)を加え20分間重合した。重合の結果、ポリマー
- 15 をチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 $6.8 \times 10^6\text{g}$ 製造した。

実施例D5

- MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液($40\mu\text{L}$ 、 1.0M 、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン($0.30\mu\text{mol}$)を用いた以外は実施例D4と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 $1.0 \times 10^5\text{g}$ 製造した。
- 20

実施例D6

- MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液($40\mu\text{L}$ 、 1.0M 、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($0.30\mu\text{mol}$)を用いた以外は実施例D4と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 $3.0 \times 10^6\text{g}$ 製造した。
- 25

実施例D7

- MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液($40\mu\text{L}$ 、 1.0M 、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($0.30\mu\text{mol}$)を用いた以外は実施例D4と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 $3.2 \times 10^6\text{g}$ 製造した。
- 30

実施例D8

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン(60 μ L)を仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO(10
5 0 μ mol)、実施例D3で得られた遷移金属錯体(0.10 μ mol)を加え20分間重合した。重合の結果、分子量(M_w)=3.1 $\times 10^6$ 、分子量分布(M_w/M_n)=2.6、融点(T_m)=104.7℃であるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、5.7 $\times 10^6$ g製造した。

10 実施例D9

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(40 μ L、1.0M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン(0.30 μ mol)を用いた以外は実施例D8と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、1.0 $\times 10^6$ g製造した。

15

実施例D10

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(40 μ L、1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.30 μ
20 5.3 $\times 10^5$ 、分子量分布(M_w/M_n)=10.1、融点(T_m)=135.5℃であるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、2.6 $\times 10^6$ g製造した。

実施例D11

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(40 μ L、1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.30 μ
25 7 $\times 10^6$ 、分子量分布(M_w/M_n)=22.8、融点(T_m)=118.0℃であるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、2.7 $\times 10^6$ g製造した。

30 実施例D12

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン(50 μ L)を仕込み、70℃で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO(100 μ mol)、実施例D3で得られた遷移金属錯体(0.10 μ mol)を加え20分間重合した。

重合の結果、分子量 (M_w) = 2.1×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 5.1、融点 (T_m) = 115.5°Cであるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 4.4×10^6 g 製造した。

5 実施例 D 1 3

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例 D 1 2 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 6.9×10^5 、分子量分布 (M_w/M_n) = 19.7、融点 (T_m) = 118.8°Cであるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 9.0×10^5 g 製造した。

実施例 D 1 4

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0 M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例 D 1 2 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 8.0×10^5 g 製造した。

実施例 D 1 5

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン (40 μ L) を仕込み、130°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO (10 μ mol)、実施例 D 3 で得られた遷移金属錯体 (0.10 μ mol) を加え 5 分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 6.0×10^5 g 製造した。

実施例 D 1 6

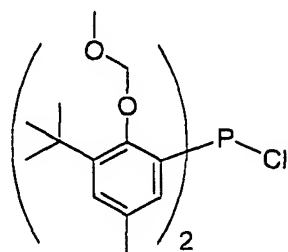
25 MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (4 μ L、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.030 μ mol) を用いた以外は実施例 D 1 5 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 3.0×10^5 g 製造した。

30 実施例 D 1 7

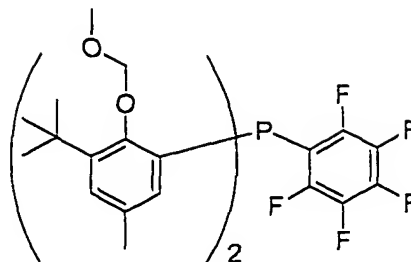
MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (4 μ L、1.0 M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol) を用いた以外は実施例 D 1 5 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウ

μmol 当たり、1 時間当たり、 6.0×10^5 g 製造した。

実施例 E 1 化合物 E 1 の合成



A1



E1

- ペンタフルオロプロモベンゼン (7.41 g, 30.0 mmol) のジエチルエーテル溶液
 5 (116.8 mL) に、 -78°C で *n*-ブチルリチウム 1.56 M ヘキサン溶液 (21.2 mL) を滴下し 1 時間攪拌した。反応混合溶液に化合物 A1 (14.43 g, 30.0 mmol) のジエチルエーテル溶液 (50.0 mL) を滴下し室温まで昇温し 5 時間攪拌した。脱イオン水 (100 mL) とトルエン (100 mL) を加え反応を停止し、有機層を飽和食塩水 (100 mL) で洗浄した後、溶媒を溜去し白色固体として [化合物 E1] を 17.9 g (収率 98.0%) 得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ 1.40 (18H), 2.18 (6H), 3.50 (6H), 5.18–5.28 (4H), 6.53 (2H), 7.19 (2H)

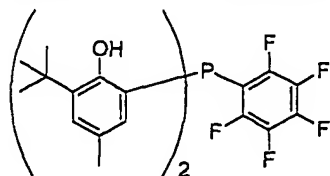
^{31}P NMR(C_6D_6) δ -30.7

15 実施例 E 2 化合物 E 1 の合成

2-tert-ブチル-1-メトキシメトキシ-4-メチルベンゼンのジエチルエーテル溶液に、 -78°C で *n*-ブチルリチウム 1.56 M ヘキサン溶液を滴下し 1 時間攪拌する。反応混合溶液にペンタフルオロフェニルジクロロホスフィンのジエチルエーテル溶液を滴下し室温まで昇温し攪拌する。実施例 E 1 と同様に後処理を行い化合物 E 1 を得ることができる。

20

実施例 E 3 化合物 E 2 の合成



E2

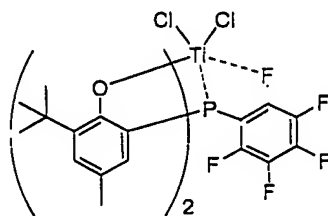
〔化合物E1〕（4.14g、6.76mmol）の酢酸エチル/メタノール=1/1溶液（165.0mL）に室温でアセチルクロライド（2.65g、33.8mmol）を加え室温で15時間攪拌した。溶媒を減圧留去することにより、白色固体として〔化合物E2〕を2.55g（72.0%）で得た。

5 ^1H NMR(CDCl_3) δ 1.40 (18H)、2.21 (6H)、6.81 (2H)、7.17 (2H)

^{31}P NMR(C_6D_6) δ -59.6

^{19}F NMR(C_6D_6) δ -161.5、-151.3、-130.7

10 実施例E4 錯体E3の合成



E3

〔化合物E1〕（0.31g、0.50mmol）のトルエン溶液（3.54mL）に、-78℃で四塩化チタン（0.11g、0.60mmol）のトルエン溶液（3.54mL）を滴下し、室温に昇温後10時間攪拌した。不溶物を濾別した濾液を減圧留去することで、赤色固体として〔錯体E3〕を208.7mg（65.2%）得た。

15 ^1H NMR(C_6D_6) δ 1.35-1.44 (18H)、1.84-2.01 (6H)、6.89-7.01 (4H)

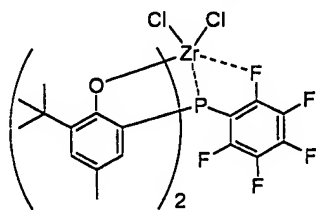
^{31}P NMR(C_6D_6) δ 0.36

^{19}F NMR(C_6D_6) δ -161.0、-149.1、-123.1

EI-MS 640 (M-1)

20

実施例E5 錯体E4の合成



E4

[化合物E 2] (0.42 g、0.80 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (4.73 mL) に、 -78°C で *n*-ブチルリチウム 1.56 M ヘキサン溶液 (1.03 mL) を滴下し、室温まで昇温し 1 時間攪拌した。反応混合液を -78°C にて四塩化ジルコニウム-2 テトラヒドロフラン錯体 (0.30 g、0.80 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (10.0 mL) に
 5 滴下した。室温まで昇温し 10 時間攪拌し溶媒を減圧留去後、トルエン (5.0 mL) を加え、不溶物を濾別した濾液を減圧留去することにより、[錯体E 4] を白色固体として 249.5 mg (45.4%) 得た。

^1H NMR(CD_2Cl_2) δ 1.31 (18H)、2.21 (6H)、6.93 (2H)、7.09 (2H)

10 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2) δ -19.5

^{19}F NMR(CD_2Cl_2) δ -161.6、-151.4、-124.1

EI-MS 684 (M+)

重合反応例

15 実施例E 6

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL を仕込み、 40°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO ($100\ \mu\text{mol}$)、[錯体E 3] ($0.10\ \mu\text{mol}$) を加え、3 分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 5.99×10^7 g 製造した。

20

実施例E 7

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40\ \mu\text{L}$ 、1.0 M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン ($0.30\ \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例E 6 と同様に 20 分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当
 25 たり、 1.3×10^6 g 製造した。

実施例E 8

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40\ \mu\text{L}$ 、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30\ \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例E 6 と同様に 5 分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 3.43×10^7 g 製造した。

30

実施例E 9

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（40 μ L、1.0M、関東化学）、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.30 μ mol）を用いた以外は実施例E 6と同様に3.5分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 4.90×10^7 g製造した。

実施例E 10

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン（60 μ L）を仕込み、40°Cで安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO（100 μ mol）、[錯体E 3]（0.10 μ mol）を加え3.6分間重合した。重合の結果、分子量（ M_w ）= 7.3×10^4 、分子量分布（ M_w/M_n ）=2.7、融点（ T_m ）=118.2°C、Me分岐が1000炭素あたり7であるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 4.52×10^7 g製造した。

15

実施例E 11

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（40 μ L、1.0M、関東化学）、ペンタフルオロフェニルボラン（0.30 μ mol）を用いた以外は実施例E 10と同様に20分間重合を行った。重合の結果、分子量（ M_w ）= 2.5×10^4 、分子量分布（ M_w/M_n ）=2.1、融点（ T_m ）=117.6°C、Me分岐が1000炭素あたり4であるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 1.70×10^6 g製造した。

20

実施例E 12

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（40 μ L、1.0M、関東化学）、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.30 μ mol）を用いた以外は実施例E 10と同様に5分間重合を行った。重合の結果、分子量（ M_w ）= 3.21×10^4 、融点（ T_m ）=116.6°C、Me分岐が1000炭素あたり18であるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 3.41×10^7 g製造した。

25

30 実施例E 13

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（40 μ L、1.0M、関

東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 E 10 と同様に 3 分間重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 3.60×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) = 1.8、融点 (T_m) = 117.2°C 、Me 分枝が 1000 炭素あたり 16 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、
 5 $6.02 \times 10^7 \text{ g}$ 製造した。

実施例 E14

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン ($50 \mu\text{L}$) を仕込み、 70°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO (10
 10 $0 \mu\text{mol}$)、錯体 E 3 ($0.10 \mu\text{mol}$) を加え 13 分間重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 5.6×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) = 2.3、融点 (T_m) = 127.0°C であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $5.5 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

実施例 E15

15 MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、1.0 M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 E 14 と同様に 20 分間重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 2.8×10^5 、分子量分布 (M_w/M_n) = 3.4、融点 (T_m) = 132.0°C 、Me 分枝が 1000 炭素あたり 1 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $1.00 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

20

実施例 E16

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30
 25 μmol) を用いた以外は実施例 E 14 と同様に 6 分間重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 4.9×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) = 2.3、融点 (T_m) = 129.0°C 、Me 分枝が 1000 炭素あたり 6 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $1.62 \times 10^7 \text{ g}$ 製造した。

実施例 E17

30 MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、1.0 M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30μ

mol) を用いた以外は実施例 E 14 と同様に 6 分間重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 3.60×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) = 1.8、融点 (T_m) = 128.0°C 、Me 分岐が 1000 炭素あたり 8 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 1.15×10^7 g 製造した。

5

実施例 E18

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン (40 μL) を仕込み、 130°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO (10 μmol)、錯体 E 3 (0.10 μmol) を加え 5 分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 8.0×10^5 g 製造した。

10

実施例 E19

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (4 μL 、1.0 M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.030 μmol) を用いた以外は実施例 E 18 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 2.00×10^5 g 製造した。

15

実施例 E20

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (4 μL 、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.030 μmol) を用いた以外は実施例 E 18 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 8.00×10^5 g 製造した。

20

実施例 E21

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (4 μL 、1.0 M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μmol) を用いた以外は実施例 E 18 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 2.0×10^5 g 製造した。

25

30 実施例 E22

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL を仕込み、 40°C で安定させた後、エチレ

ンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100 μ mol)、錯体E4 (0.10 μ mol)を加え、20分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 2.6×10^6 g製造した。

5 実施例E23

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30 μ mol)を用いた以外は実施例E22と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 5.0×10^5 g製造した。

10

実施例E24

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol)を用いた以外は実施例E22と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 7.6×10^6 g製造した。

15

実施例E25

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μ mol)を用いた以外は実施例E22と同様に10分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 1.85×10^6 g製造した。

20

実施例E26

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン (60 μ L)を仕込み、40°Cで安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100 μ mol)、錯体E4 (0.10 μ mol)を加え重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 3.20×10^5 、分子量分布 (M_w/M_n) = 46.5であるポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 1.9×10^6 g製造した。

25

30 実施例E27

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、1.0M、関

東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 E 26 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $3.00 \times 10^5 \text{ g}$ 製造した。

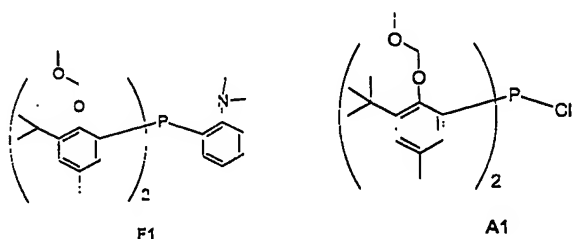
5 実施例 E 28

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、 1.0 M 、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 E 26 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) $= 8.0 \times 10^3$ 、分子量分布 (M_w/M_n) $= 1.6$ 、Me 分岐が 1000 炭素あたり 42 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $8.6 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

実施例 E 29

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、 1.0 M 、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 E 26 と同様に 8 分間重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) $= 8.6 \times 10^3$ 、分子量分布 (M_w/M_n) $= 1.6$ 、Me 分岐が 1000 炭素あたり 40 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $2.51 \times 10^7 \text{ g}$ 製造した。

20 実施例 F 1 化合物[F 1]の合成



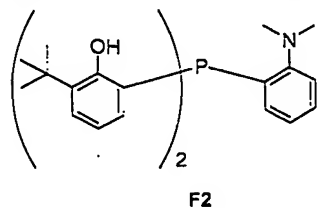
2-N,N-ジメチルアミノ-1-ブロモベンゼン (10.0 g 、 50.0 mmol) のエーテル溶液 (77.3 mL) に -78°C で n -ブチルリチウム 1.57 M ヘキサン溶液 (33.4 mL) を滴下し、室温まで昇温し 1 時間攪拌した。 -78°C に冷却し、化合物 [A 1] (24.1 g 、 50.0 mmol) のエーテル溶液 (51.0 mL) を加え、室温まで昇温し 3 時間攪拌した。脱イオン水 (100.0 mL) とトルエン (100 mL) を加え反応を停止し、有機層を飽和食塩水 (100 mL) で洗浄した後、溶媒を留去し、淡黄色注状の目的生成物を得た。

リカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、白色固体として化合物[F 1]を13.27 g (収率46.9%) 得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ 1.41 (18H)、2.10 (6H)、2.54 (6H)、3.52 (6H)、5.25–5.34 (4H)、6.29 (2H)、6.81–7.30 (6H)

5

実施例 F 2 化合物 [F 2] の合成



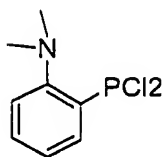
化合物 [F 1] (8.49 g、15.0 mmol) の酢酸エチル/メタノール=1/1溶液 (340 mL) に室温でアセチルクロライド (5.89 g、75.0 mmol) を加え室温で15時間攪拌した。溶媒を減圧留去することにより、白色固体として化合物 [F 2] を定量的に得た。

10

^1H NMR(CDCl_3) δ 1.38 (18H)、2.10 (6H)、3.11 (6H)、6.46 (2H)、7.19–7.66 (6H)

^{31}P NMR(CD_2Cl_2) δ -52.2

15 実施例 F 3 化合物 [F 3] の合成



F3

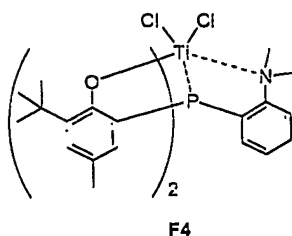
2-N,N-ジメチルアミノ-1-プロモベンゼンのテトラヒドロフラン溶液に-78°Cでn-ブチルリチウム1.57Mヘキサン溶液を滴下し、室温まで昇温し1時間攪拌する。反応混合液を三塩化リンのテトラヒドロフラン溶液に-78°Cにて滴下し、室温に昇温し5時間攪拌する。不溶物を濾別した濾液を減圧留去することにより化合物 [F 3] を得ることができる。

20

実施例 F 4 化合物 [F 1] の合成

1・メトキシメトキシ-2-tert-ブチル-4-メチルベンゼンのテトラヒドロフラン溶液に-78℃でn-ブチルリチウム1.56Mヘキサン溶液を滴下し、室温まで昇温し1時間攪拌する。-78℃で反応混合液に化合物[F3]のテトラヒドロフラン溶液を滴下し室温まで昇温後10時間攪拌する。実施例F1と同様に後処理をすることで、化合物[F1]を得る
5 ことができる。

実施例F5 錯体[F4]の合成



化合物[F1] (0.73 g, 1.29 mmol) のトルエン溶液 (8.44 mL) に、
10 78℃で四塩化チタン (0.29 g, 1.55 mmol) のトルエン溶液 (8.44 mL) を
滴下し、室温に昇温し10時間攪拌した。不溶物を濾別した濾液を減圧留去することにより、
赤茶色固体として錯体[F4]を270 mg (収率35.1%) で得た。

$^3\text{J P-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ 26.0

EI-MS 560 (M-Cl)

15

重合反応例

実施例F6

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0 mLを仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを0.60 MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100 μmol)、錯体[F4]
20 (0.10 μmol) を加え、8.5分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム1 mol
あたり、1時間あたり、 1.60×10^7 g製造した。

実施例F7

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μL , 1.0 M、関
25 東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30 μmol) を用いた以外は実施例F6と
同様に20分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1 molあたり、1時間当

たり、 2.00×10^5 g 製造した。

実施例F8

- 5 MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$, 1.0M , 関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例F6と同様に20分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 3.0×10^6 g 製造した。

実施例F9

- 10 MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$, 1.0M , 関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例F6と同様に20分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 3.0×10^6 g 製造した。

15 実施例F10

- オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0mL 、1-ヘキセン ($60 \mu\text{L}$) を仕込み、 40°C で安定させた後、エチレンを 0.60MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO ($100 \mu\text{mol}$)、錯体 [F4] ($0.10 \mu\text{mol}$) を加え、7分間重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.20×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 99.1、Me分岐が1000炭素あたり6であるポリマーをチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 1.63×10^7 g 製造した。
- 20

実施例F11

- 25 MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$, 1.0M , 関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例F10と同様に20分間重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 2.00×10^5 g 製造した。

実施例F12

- 30 MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$, 1.0M , 関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30

μmol) を用いた以外は実施例 F 10 と同様に 20 分間重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.69×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 14.0 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 1.90×10^6 g 製造した。

5 実施例 F13

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、1.0 M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 F 10 と同様に 20 分間重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 2.18×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 8.0 であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 1.90×10^6 g 製造した。

実施例 F14

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン ($50 \mu\text{L}$) を仕込み、 70°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。MMAO ($100 \mu\text{mol}$)、錯体 [F 4] ($0.10 \mu\text{mol}$) を加え 20 分間重合した。重合の結果、分子量 (M_w) = 8.1×10^5 、分子量分布 (M_w/M_n) = 5.9、融点 (T_m) = 116.9°C であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 1.7×10^6 g 製造した。

実施例 F15

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 F 14 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 9.3×10^5 、分子量分布 (M_w/M_n) = 8.9、融点 (T_m) = 120.6°C であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 1.4×10^6 g 製造した。

25

実施例 F16

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($40 \mu\text{L}$ 、1.0 M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($0.30 \mu\text{mol}$) を用いた以外は実施例 F 14 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 (M_w) = 1.0×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) = 5.6、融点 (T_m) = 119.3°C であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 1.4×10^6 g 製造した。

30

実施例F17

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン(40 μ L)を仕込み、130°Cで安定させた後、エチンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO(10 μ mol)、錯体[F4](0.10 μ mol)を加え5分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 1.1×10^6 g製造した。

実施例F18

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(4 μ L、1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.30 μ mol)を用いた以外は実施例F17と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタン1mol当たり、1時間当たり、 6.0×10^5 g製造した。

実施例F19

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(4 μ L、1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.30 μ mol)を用いた以外は実施例F17と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタン1mol当たり、1時間当たり、 7.0×10^5 g製造した。

比較例1

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mLを仕込み、40°Cで安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、メチルアルミノキサン(100 μ mol)、2,2'-(フェニルホスフィン)ビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)(テトラヒドロフラン)チタニウムジクロライド(0.10 μ mol)を加え、30分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 1.00×10^6 g製造した。

比較例2

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(40 μ L、1.0M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン(0.30 μ mol)を用いた以外は比較例1と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間

当たり、 3.00×10^5 g 製造した。

比較例 3

- メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、
5 1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレー
ト (0.30 μ mol) を用いた以外は比較例 1 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマ
ーをチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 1.20×10^6 g 製造した。

比較例 4

- 10 メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、
1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレー
ト (0.30 μ mol) を用いた以外は比較例 1 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマ
ーをチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 1.30×10^6 g 製造した。

15 比較例 5

- オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0mL、1-ヘキセン (50 μ L) を仕込み、40°C
で安定させた後、エチンを 0.60MPa まで加圧し安定させた。ここに、メチルアルミノ
キサン (100 μ mol)、2, 2' - (フェニルホスフィン) ビス (6-tert-ブチル-4
-メチルフェノキシ) (テトラヒドロフラン) チタニウムジクロライド (0.10 μ mol) を加
20 え、30分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 5.00×10^5 g 製造した。

比較例 6

- メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、
25 1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレー
ト (0.30 μ mol) を用いた以外は比較例 5 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマ
ーをチタニウム 1mol 当たり、1時間当たり、 6.00×10^5 g 製造した。

比較例 7

- 30 メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μ L、
1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート

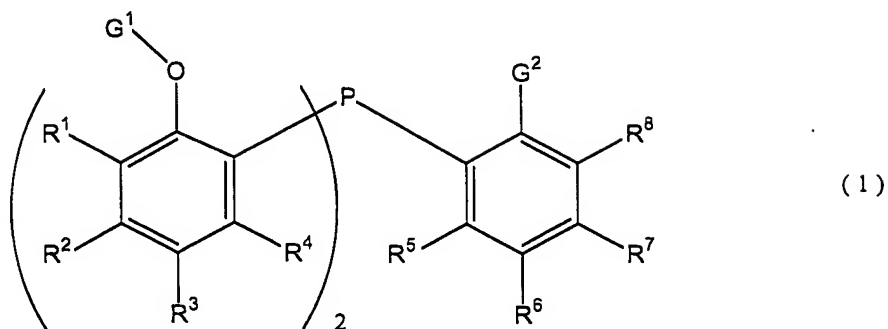
($0.30 \mu\text{mol}$)を用いた以外は比較例5と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム1 mol 当たり、1時間当たり、 $7.00 \times 10^5 \text{ g}$ 製造した。

産業上の利用可能性

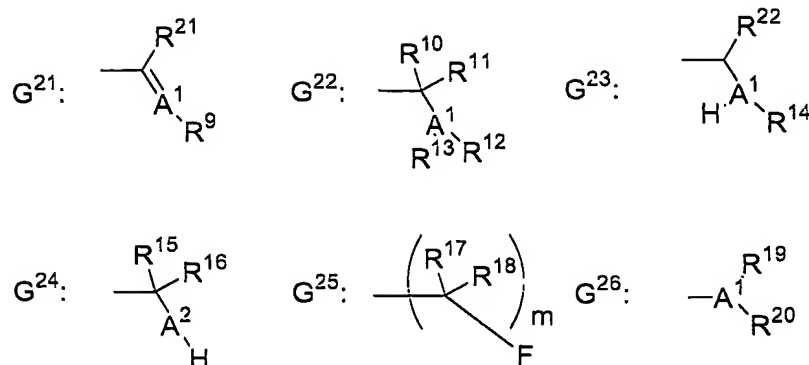
- 5 本願発明の配位子を有する遷移金属錯体は、オレフィン用重合触媒の成分として有用であり、当該触媒は良好な重合活性を有し、高分子量のオレフィン重合体の製造に用いることができる。

請求の範囲

1. 式(1)のホスフィン化合物。



- 5 (式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^6 , R^7 および R^8 は、同一または相異なり、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基、
- 10 置換もしくは無置換の炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリールオキシ基または炭素原子数1～20の炭化水素で二置換されたアミノ基を示し、
- 15 R^5 は、水素原子、フッ素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基を表し、
- 20 G^1 は、水素原子、または水酸基の保護基を表し、 G^2 は、下記の G^{21} ～ G^{26} のいずれかを表す。



ここで、 A^1 は元素の周期律表の第15族の元素を表し、 A^2 は、元素の周期律表の第16族の元素を表し、ただし G^{21} の A^1 は窒素原子を表し、

R^9 および R^{14} は、それぞれ、

- 5 置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、
置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、
置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表すか、または
 $R^{90}-N-R^{91}$ (ここで、 R^{90} および R^{91} は、同一または相異なり
置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、
10 置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、
置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表すか、あるいは互いに結合
して環構造を表す) で表される基を表し、

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{19} および R^{20} は、それぞれ独立に、

- 置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、
15 置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基または
置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表し、あるいは
 R^{12} と R^{13} 、および R^{19} と R^{20} は、それぞれ独立に、互いに結合して環構造を表し、

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、水素原子、

- 置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、
20 置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基または
置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表し、

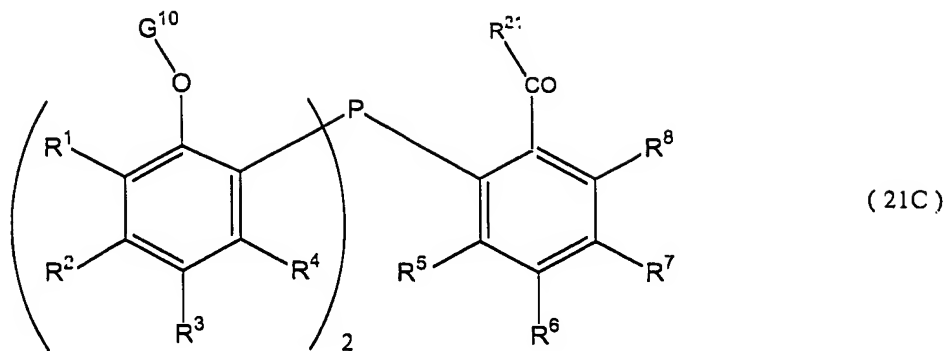
R^{17} および R^{18} は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、

- 置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、
置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基または
25 置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表し、

mは0または1の整数を表す。)

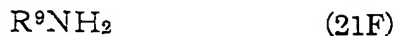
2. A^1 が窒素原子を表し、 A^2 が酸素原子を表す請求項1に記載のホスフィン化合物。
3. G^1 が水素原子を表す請求項1または2に記載のホスフィン化合物。
4. G^2 が、 G^{21} である請求項1、2または3に記載のホスフィン化合物。
5. G^2 が、 G^{22} である請求項1、2または3に記載のホスフィン化合物。
6. G^2 が、 G^{23} である請求項1、2または3に記載のホスフィン化合物。
7. G^2 が、 G^{24} である請求項1、2または3に記載のホスフィン化合物。
8. G^2 が、 G^{25} である請求項1、2または3に記載のホスフィン化合物。
9. G^2 が、 G^{26} である請求項1、2または3に記載のホスフィン化合物。
10. G^1 が、水酸基の保護基である請求項1または2に記載のホスフィン化合物。
11. G^1 が、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2 アルキル基から選ばれるから水酸基の保護基である請求項10に記載のホスフィン化合物。
12. G^1 がメトキシメチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシメチル基、トリメチルシリルエトキシメチル基または1-エトキシエチル基である請求項10に記載のホスフィン化合物。
13. G^2 が、 G^{21} である請求項10に記載のホスフィン化合物。
14. G^2 が、 G^{22} である請求項10に記載のホスフィン化合物もしくはそのブレンステッド酸塩。
15. G^2 が、 G^{23} である請求項10に記載のホスフィン化合物もしくはそのブレンステッド酸塩。
16. G^2 が、 G^{24} である請求項10に記載のホスフィン化合物。
17. G^2 が、 G^{25} である請求項10に記載のホスフィン化合物。
18. G^2 が、 G^{26} である請求項10に記載のホスフィン化合物もしくはそのブレンステッド酸塩。
19. R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} が置換もしくは無置換の炭素原子数1~10のアルキル基である請求項1または2に記載の化合物。
20. 式(21C)：

281



(式中、 G^{10} は水素原子またはフェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2 アルキル基から選ばれる水酸基の保護基を表し、

- 5 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^6 , R^7 および R^8 は、同一または相異なり、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基、
- 10 置換もしくは無置換の炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリールオキシ基または炭素原子数1～20の炭化水素で二置換されたアミノ基を示し、
- 15 R^5 は、水素原子、フッ素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基または置換もしくは無置換の炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基を表し、
- 20 R^{21} は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基または置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。) のホスフィンカルボニル化合物と、式 (21F) :



(式中、 R^9 は、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

5 置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、

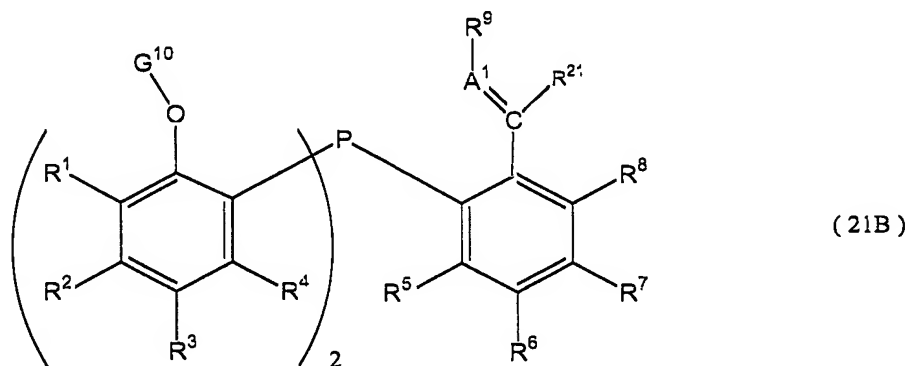
置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表すか、または

$R^{90}-N-R^{91}$ (ここで、 R^{90} および R^{91} は、同一または相異なり

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、

10 置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基を表すか、あるいは互いに結合して環構造を表す) で表される基を表す。) の有機化合物とを反応させることを特徴とする式 (21B) :



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{21} , G^{10} および A^1 は前記のとおり。)

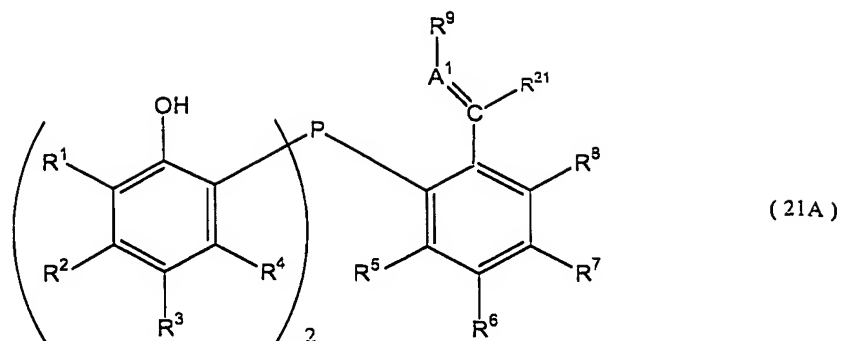
15 のホスフィン化合物の製造方法。

21. G^{10} が、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2アルキル基から選ばれる水酸基の保護基である請求項20に記載の製造方法。

22. 請求項20に記載の式(21B)のホスフィン化合物に酸を反応させることを特徴とする式(21A) :

20

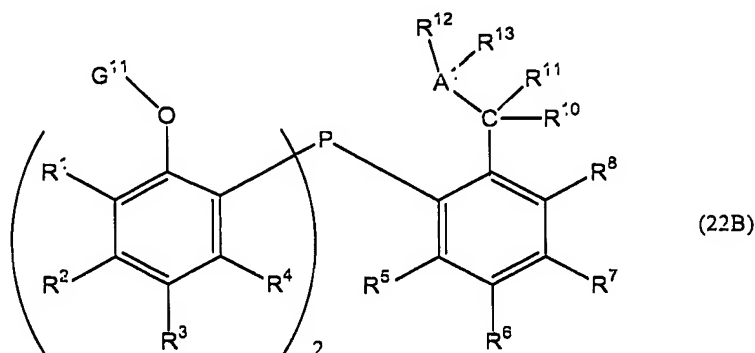
283



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{21} 請求項20に記載のとおりであり、 A^1 は窒素原子を表す。) のホスフィン化合物の製造方法。

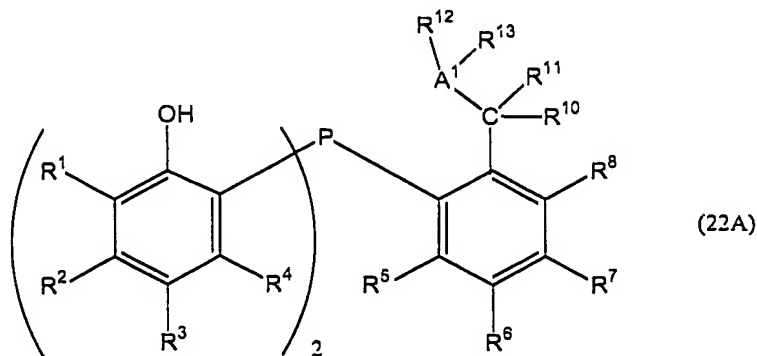
23. 酸が塩酸である請求項22に記載の製造方法。

5 24. 式 (22B) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および A^1 は請求項1に記載のとおりであり、

G^{11} は、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2 アルキル基から選ばれる水酸基の水酸基の保護基を表す。) のホスフィン化合物を酸と反応させることを特徴とする式 (22A) :

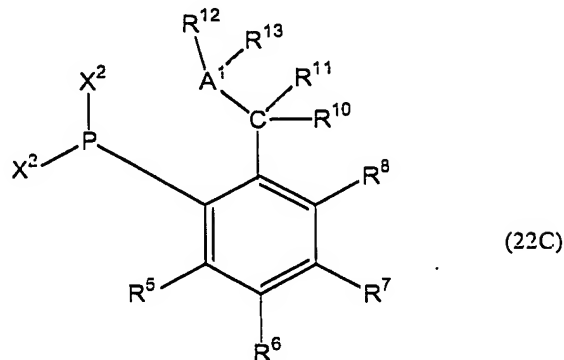


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および A^1 は前記のと

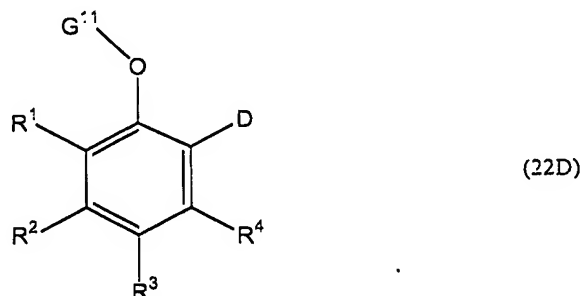
おり。) のホスフィン化合物の製造方法。

25. 酸が塩酸である請求項24に記載の製造方法。

26. 式(22C) :



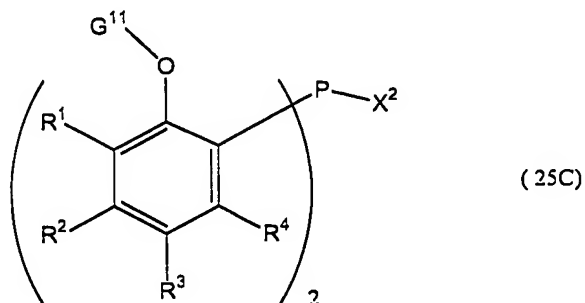
- 5 (式中、A¹、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³およびA¹は、請求項24に記載のとおりであり、X²は、ハロゲン原子を表す。) のホスフィンジハライドと式(22D) :



(式中、R¹、R²、R³、R⁴およびG¹¹は、請求項24に記載のとおりであり、

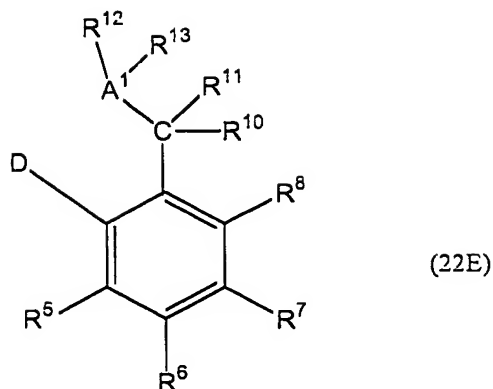
- 10 D は、アルカリ金属もしくはJ-X³、(ここで、Jはアルカリ土類金属を表し、X³はハロゲン原子を表す。)) の金属アリアル化合物を反応させることを特徴とする請求項24に記載の式(22B)のホスフィン化合物の製造方法。

27. 式(25C) :



- 15 (式中、R¹、R²、R³、R⁴およびG¹¹は、請求項24に記載のとおりであり、X²はハロゲン原子を表す。) のホスフィンハライド化合物を式(22E) :

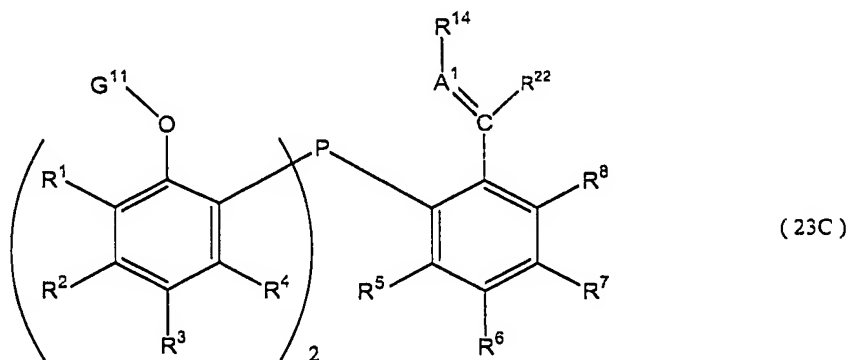
285



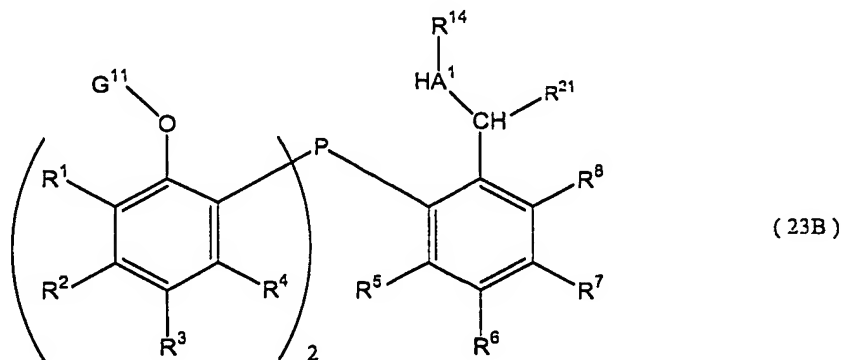
(式中、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , A^1 および D は請求項 24 に記載のとおり。) の化合物と反応させることを特徴とする請求項 24 に記載の式 (22B) の化合物の製造方法。

5 28. R^5 が水素原子である請求項 24 に記載の式 (22B) の化合物。

29. 式 (23C) :



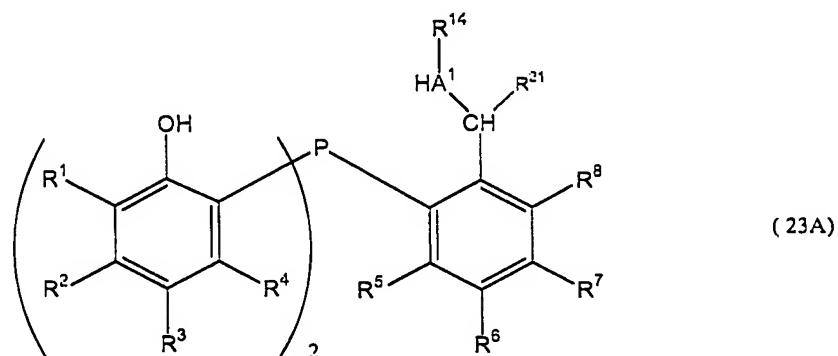
(式中、 A^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{14} および R^{21} は請求項 1 に記載のとおりであり、 G^{11} は、フェノールの酸素原子と結合した 2 級もしくは 3 級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換された C1-2 アルキル基から選ばれる水酸基の保護基を表す。) のホスフィン化合物を金属水素化物を反応させることを特徴とする式 (23B) :



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{14} , A^1 , G^{11} および R^{21} は、前記のとおり。) のホスフィン化合物の製造方法。

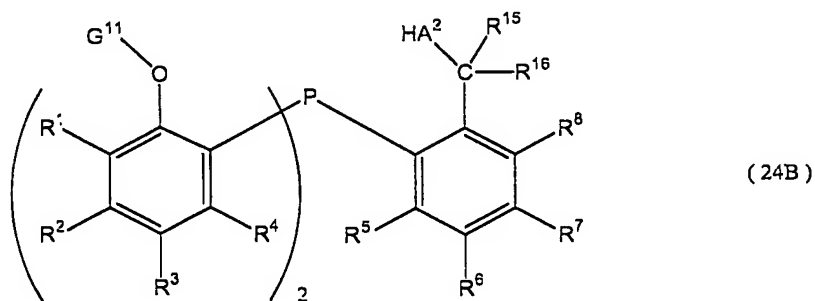
30. 請求項29記載の式(23B)のホスフィン化合物を酸と反応させることを特徴とする

5 式(23A):



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{14} , A^1 および R^{21} は、前記のとおり。) ホスフィン化合物の製造方法。

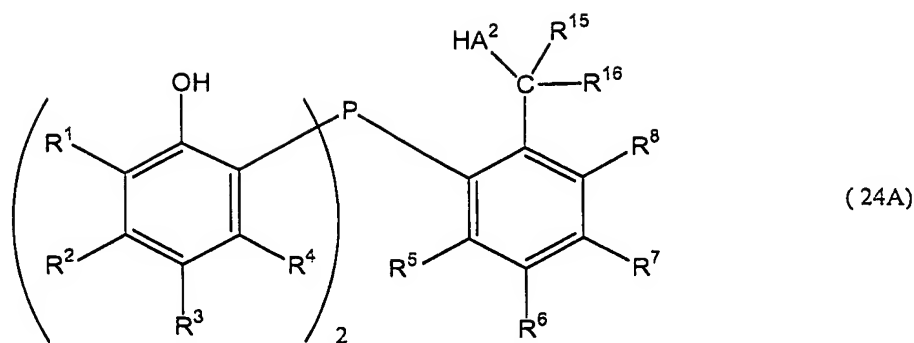
10 31. 式(24B):



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{15} , R^{16} および A^2 は、請求項1記載のとおりであり、 G^{11} は、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2アルキル基から選ばれる水酸基の保護基を表す。) のホスフィン化合物を酸と反応させることを特徴とする式(24A):

15

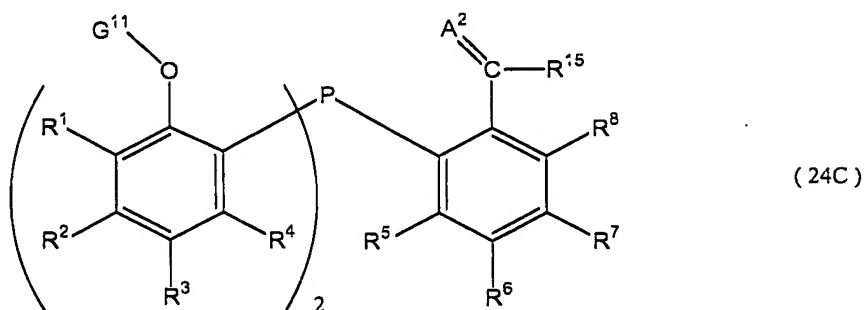
287



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{15} , R^{16} および A^2 は、前記のとおり) のホスフィン化合物の製造方法。

32. 式(24C):

5



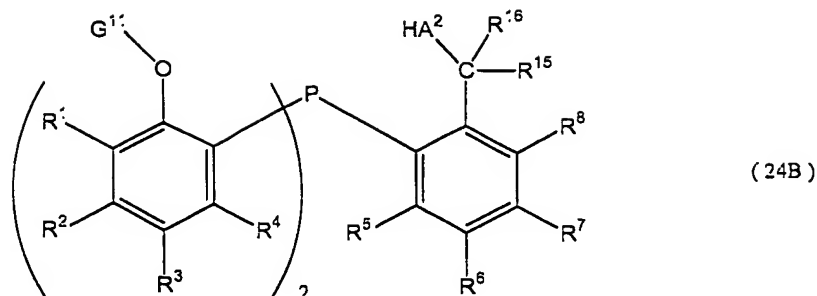
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 および R^{15} は、請求項1に記載のとおりであり、 G^{11} は、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2アルキル基から選ばれる水酸基の保護基を表し、 A^2 は、元素の周期律表の第16族の元素を表す。) のホスフィン化合物を金属水素化物または式(24D):



(式中、 R^{16} は、請求項1に記載のとおりであり、

15 Yは、アルカリ金属または $J-X^3$ 、(ここで、Jはアルカリ土類金属を表し、 X^3 はハロゲン原子を表す。) の金属アリール化合物を反応させることを特徴とする式(24B):

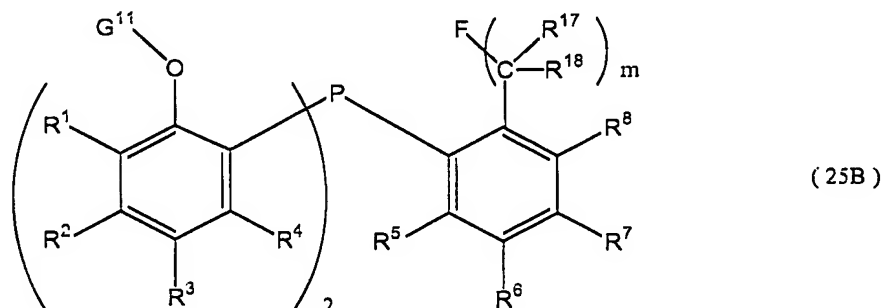
288



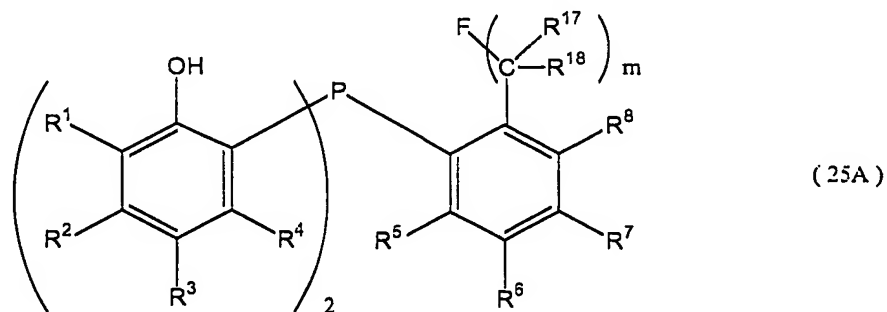
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{15} , R^{16} , A^2 および G^{11} は前記のとおり) のホスフィン化合物の製造方法。

33. G^{11} は、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2 アルキル基から選ばれるから水酸基の保護基を表し、 A^2 が酸素原子を表す請求項32記載の製造方法。

34. 式(25B) :



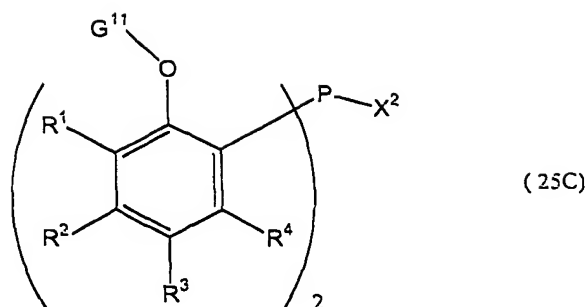
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{17} , R^{18} および m は、請求項1に記載のとおりであり、 G^{11} は、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2 アルキル基から選ばれる水酸基の保護基を表す。) のホスフィン化合物を酸と反応させることを特徴とする式(25A) :



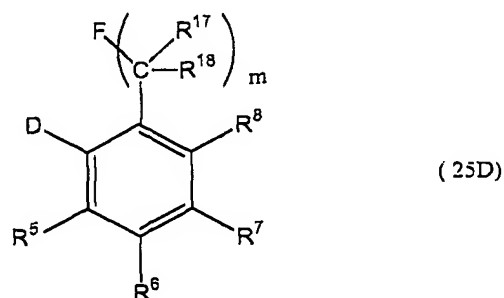
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{17} , R^{18} , G^{11} および m は、前記のとおり。) のホスフィン化合物の製造方法。

35. 式(25C) :

289



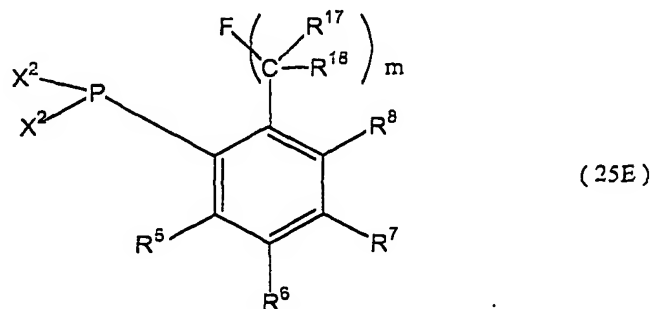
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 および G^{11} は、請求項34に記載のとおりであり、 X^2 はハロゲン原子を表す。) のホスフィンハライド化合物を式(25D) :



5

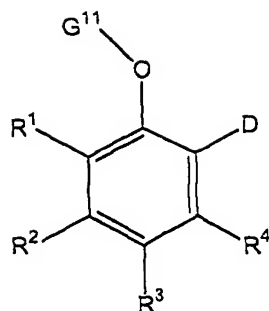
(式中、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{15} , R^{16} および m は、請求項34に記載のとおりであり、 D は、アルカリ金属もしくは $J \cdot X^3$ 、(ここで、 J はアルカリ土類金属を表し、 X^3 はハロゲン原子を表す。)) の金属アリアル化合物を反応させることを特徴とする請求項34に記載の式(25B)のホスフィン化合物の製造方法。

10 36. 式(25E) :



(式中、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{17} , R^{18} および m は、請求項1に記載のとおりであり、 X^2 はハロゲン原子を表す。) のハロホスフィン化合物を式(25F) :

290

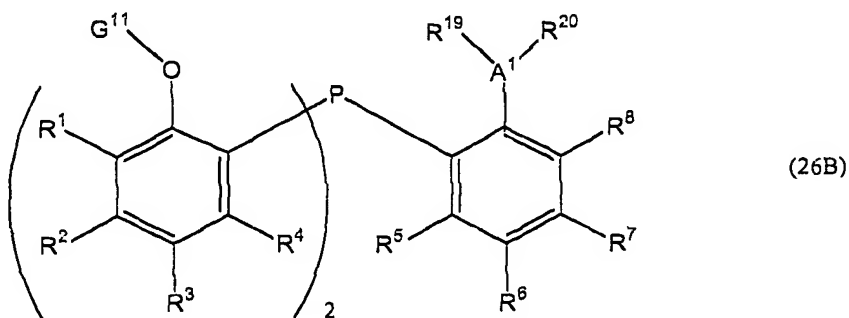


(25F)

(式中、 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 は、請求項1に記載のとおりであり、 G^{11} は、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2 アルキル基から選ばれる水酸基の保護基を表し、

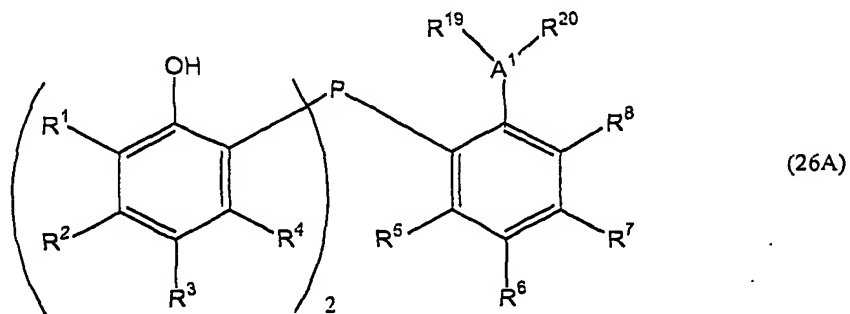
- 5 D は、アルカリ金属もしくは $J \cdot X^3$ 、(ここで、 J はアルカリ土類金属を表し、 X^3 はハロゲン原子を表す。)) の金属アリール化合物を反応させることを特徴とする請求項1に記載の式(25B) のホスフィン化合物の製造方法。

37. 式(26B):



(26B)

- 10 (式中、 A^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{19} および R^{20} は、請求項1に記載のとおりであり、 G^{11} は、フェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2 アルキル基から選ばれる水酸基の保護基を表す。) のホスフィン化合物を酸と反応させることを特徴とする式(26A):

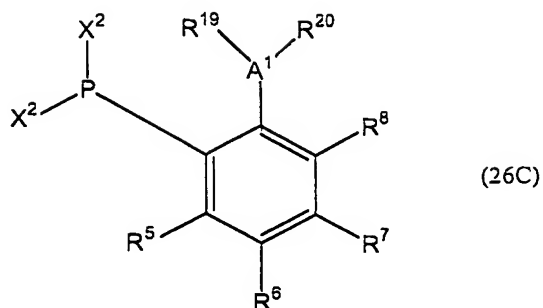


(26A)

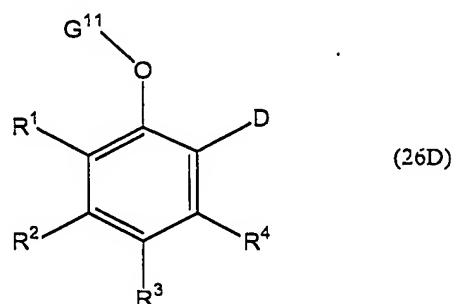
- 15 (式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{19} , R^{20} および A^1 は、前記のとおり。) のホスフィン化合物の製造方法。

291

38. 式(26C):



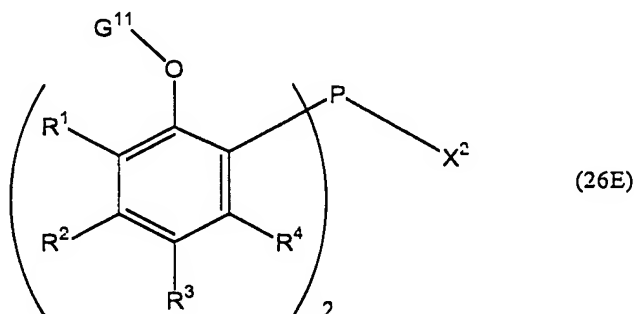
(式中、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{19} , R^{20} および A^1 は、請求項37に記載のとおりであり、 X^2 は、ハロゲン原子を表す。) のハロホスフィン化合物を式(26D):



5

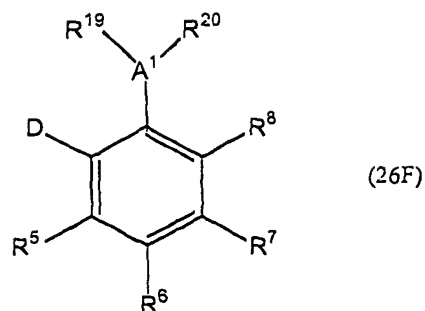
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 および G^{11} は、請求項37に記載のとおりであり、 D は、アルカリ金属もしくは $J \cdot X^3$ 、(ここで、 J はアルカリ土類金属を表し、 X^3 はハロゲン原子を表す。)) の金属アリール化合物を反応させることを特徴とする請求項37に記載の式(26B)のホスフィン化合物の製造方法。

10 39. 式(26E):



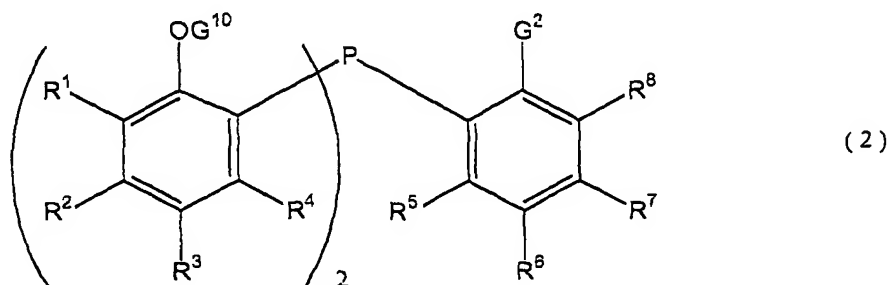
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 および G^{11} は、請求項38に記載のとおりであり、 X^2 はハロゲン原子を表す。) のアリールハロゲン化リン化合物を式(26F):

292



(式中、 A^1 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{19} 、 R^{20} およびDは請求項38に記載のとおり。)の金属アリール化合物と反応させることを特徴とする請求項38に記載の式(26B)のホスフィン化合物の製造方法。

5 40. 式(2) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および G^2 は、請求項1記載のとおりであり、 G^{10} は水素原子またはフェノールの酸素原子と結合した2級もしくは3級炭素を有するアルキル基および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換されたC1-2アルキル基から選ばれる水酸基の保護基を表す。)のホスフィン化合物を式(4) :



(式中、Mは元素の周期律表の第4族の元素を表し、

15 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、

置換もしくは無置換の炭素原子数1~10のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数7~20のアラルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数6~20のアリール基、

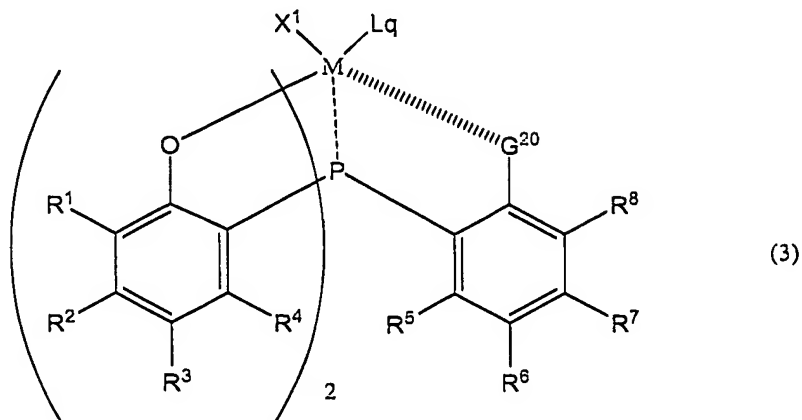
置換もしくは無置換の炭素原子数1~10のアルコキシ基、

20 置換もしくは無置換の炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、

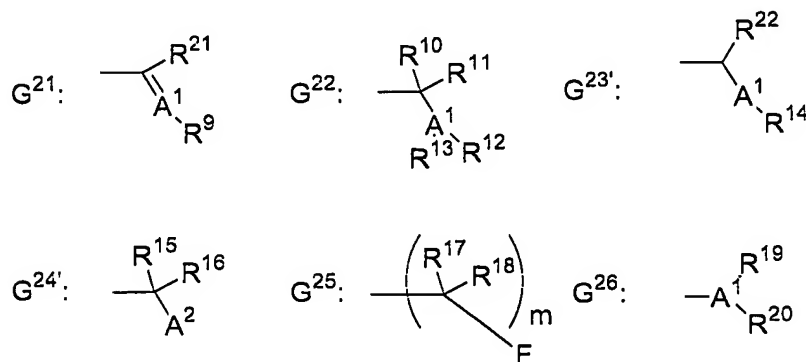
置換もしくは無置換の炭素原子数6~20のアリールオキシ基または

炭素原子数2~20の炭化水素で2置換されたアミノ基を示し、

Lは、金属Mの結合もしくは配位を均衡するX¹と同様の原子もしくは基を表す対イオンまたは中性配位子を表し、L¹は中性配位子を表し、pは0から2の整数を表す。)の遷移金属化合物と反応させることを特徴とする式(3):



- 5 (式中、Mは元素の周期律表の第14族の元素を表し、
R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, X¹およびLは、前記のとおりであり、
qは0または1の整数を表し、
G²⁰は、下記のG²¹からG²⁶のいずれかを表す。



10

ここで、A¹は元素の周期律表の第15族の元素を表し、ただしG²³のA¹は元素の周期律表の第15族の元素のアニオンを表し、A²は、元素の周期律表の第16族の元素のアニオンを表し、ただし、G²¹においてA¹は窒素原子を表し、
R⁹およびR¹⁴は、それぞれ、

- 15 置換もしくは無置換の炭素原子数1~10のアルキル基、
置換もしくは無置換の炭素原子数7~20のアラルキル基、
置換もしくは無置換の炭素原子数6~20のアリール基を表すか、または
R⁹⁰-N-R⁹¹ (ここで、R⁹⁰およびR⁹¹は、同一または相異なり

置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基を表すか、あるいは互いに結合して環構造を表す。) で表される基を表し、

- 5 R¹²、R¹³、R¹⁹ および R²⁰ は、それぞれ独立に、
 置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基または
 置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基を表し、あるいは
 R¹² と R¹³、および R¹⁹ と R²⁰ は、それぞれ独立に、互いに結合して環構造を表し、

- 10 R¹⁰、R¹¹、R¹⁵、R¹⁶、R²¹ および R²² は、それぞれ独立に、水素原子、
 置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基または
 置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基を表し、

R¹⁷ および R¹⁸ は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、

- 15 置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基または
 置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基を表し、

m は 0 または 1 の整数を表し、

- M と G²⁰ とをつなぐ線は、M が G²⁰ を構成する元素の周期律表の第 15 族または第 16 族の
 20 元素またはフッ素原子に配位もしくは結合していることを表す。) の遷移金属錯体の製造方法、

41. 塩基を用いる請求項 40 に記載の方法。

42. G¹⁰ が水素原子である請求項 41 に記載の方法。

43. G¹⁰ が、フェノールの酸素原子と結合した 2 級もしくは 3 級炭素を有するアルキル基
 および置換もしくは無置換アルコキシ基で置換された C1-2 アルキル基から選ばれる水酸基の

- 25 保護基である請求項 40 に記載の式 (3) の遷移金属錯体の製造方法。

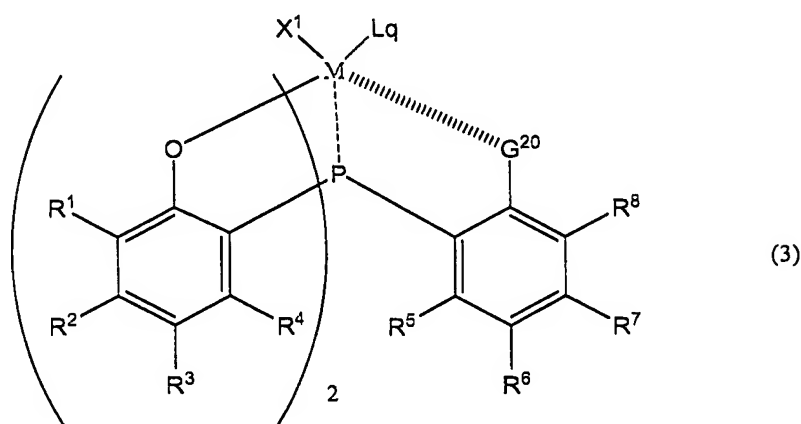
44. G¹⁰ が、メトキシメチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシメチル基、トリメ
 チルシリルエトキシメチル基または 1-エトキシエチル基である請求項 43 に記載の製造方
 法。

45. M が、チタン原子またはジルコニウム原子である請求項 40、41、42、43 また
 30 は 44 に記載の遷移金属錯体の製造方法。

46. A¹ が窒素原子を表し、A² が酸素原子を表す請求項 45 に記載の遷移金属錯体の製造

方法。

47. G^2 が、 G^{21} である請求項46に記載の遷移金属錯体の製造方法。
 48. G^2 が、 G^{22} である請求項46に記載の遷移金属錯体の製造方法。
 49. G^2 が、 G^{23} である請求項46に記載の遷移金属錯体の製造方法。
 50. G^2 が、 G^{24} である請求項46に記載の遷移金属錯体の製造方法。
 51. G^2 が、 G^{25} である請求項46に記載の遷移金属錯体の製造方法。
 52. G^2 が、 G^{26} である請求項46に記載の遷移金属錯体の製造方法。
 53. 式(3):



- 10 (式中、M、L、 X^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、q および G^{20} は、請求項40に記載のとおりである。)の遷移金属錯体。
 54. A^1 が窒素原子を表し、 A^2 が酸素原子を表す請求項53に記載の遷移金属錯体。
 55. Mが、チタン原子またはジルコニウム原子である請求項54に記載の遷移金属錯体。
 56. G^2 が、 G^{21} である請求項54または55に記載の遷移金属錯体。
 57. G^2 が、 G^{22} である請求項54または55に記載の遷移金属錯体。
 58. G^2 が、 G^{23} である請求項54または55に記載の遷移金属錯体。
 59. G^2 が、 G^{24} である請求項54または55に記載の遷移金属錯体。
 60. G^2 が、 G^{25} である請求項54または55に記載の遷移金属錯体。
 61. G^2 が、 G^{26} である請求項54または55に記載の遷移金属錯体。
 62. 請求項53、54または55に記載の遷移金属錯体と下記化合物(A)、さらに任意に化合物(B)を組み合わせるオンフィン重合用触媒。

化合物(A): 下記化合物(A1)～(A3)のいずれか、あるいはそれらの2種以上の混合物

(A1): 式(E1) a A1 (Z)_(3-a)で示される有機アルミニウム化合物、

(A 2): 式 $\{-A 1 (E 2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン、

(A 3): 式 $(E 3) \{-A 1 (E 3) -O-\}_c A 1 (E 3)_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

- (式中、E 1 ~ E 3 は同一または相異なり、炭素原子数 1 ~ 8 の炭化水素基であり、Z は同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表し、a は 1、2 または 3 を、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

化合物 (B): 下記化合物 (B 1) ~ (B 3) のいずれか、あるいはそれらの 2 種以上の混合物

- 10 (B 1): 式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物、
 (B 2): 式 $Z^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物、
 (B 3): 式 $(L-H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

- (式中、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は同一または相異なり、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたシリル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で 2 置換されたアミノ基を示す。)

63. 請求項 62 に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F9/50, C08F4/645, 10/00//C07F7/00, 7/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F9/50, 7/00, 7/28, C08F4/645, 10/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VAN den Beuken, Esther K. et al., Oligomerization of ethene by new palladium iminophosphine catalysts, Chemical Communications, (1998), No.2, pages 223 to 224	1-63
A	WO 00/02890 A1 (NESTE CHEMICALS OY), 20 January, 2000 (20.01.00), & DE 19983354 T1	1-39
A	WO 98/42440 A1 (INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.), 01 October, 1998 (01.10.98), & JP 2001-518134 A & EP 969928 A1	1-39

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2005 (01.02.05)Date of mailing of the international search report
22 February, 2005 (22.02.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F9/50, C08F4/645, 10/00 // C07F7/00, 7/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F9/50, 7/00, 7/28, C08F4/645, 10/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	VAN den Beuken, Esther K. et al., Oligomerization of ethene by new palladium iminophosphine catalysts, Chemical Communications, (1998), No. 2, p. 223-224	1-63
A	WO 00/02890 A1 (NESTE CHEMICALS OY) 2000.01.20 & DE 19983354 T1	1-39
A	WO 98/42440 A1 (INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 1998.10.01 & JP 2001-518134 A & EP 969928 A1	1-39

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.02.2005

国際調査報告の発送日

22.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443